

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 76 HEFT 2/3
DER GANZEN REIHE 381. BANDES 2. u. 3. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT DEM BILDNIS VON F. PASCHEN
UND FÜNF TAFELN



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1925 erscheinen Bd. 76, 77 u. 78 à 8 Hefte.
Preis pro Band Rm. 20.— zuzüglich Porto.

Ausgegeben im Januar 1925.

Inhalt.

Bildnis von Friedrich Paschen.

Seite

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. W. Wien, Über das Leuchten der Kanalstrahlen bei hohen Drucken und die Frage der Verweilzeit. (Hierzu Tafel I) . . . | 109 |
| 2. K.W. Meißner, Absorption in angeregtem Neon. (Hierzu Tafel II) . . . | 124 |
| 3. G. v. Salis, Die ersten Funkenspektren von Zink und Cadmium. (Hierzu Tafel III) . . . | 145 |
| 4. Walther Gerlach, Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld II. Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten normaler Atome unter magnetischer Kraftwirkung. (Hierzu Tafel IV und V) . . . | 163 |
| 5. P. Gmelin, Über einige Anwendungen von Thermoelementen in der Meßtechnik der chemischen Großindustrie . . . | 198 |
| 6. M. Born und J. Franck, Bemerkungen über die Dissipation der Reaktionswärme . . . | 225 |
| 7. Kurt Zuber, Über die Verzögerungszeit bei der Funkenentladung . . . | 231 |
| 8. M. v. Laue, Bemerkung zu K. Zubers Messung der Verzögerungszeiten bei der Funkenentladung . . . | 261 |
| 9. C. Runge, Zum Paschen-Backeffekt . . . | 266 |
| 10. A. Landé, Zeemaneffekt bei Multipletts höherer Stufe . . . | 278 |
| 11. A. Sommerfeld, Über die Intensität der Röntgenlinien . . . | 284 |
| 12. Hermann Schüler, Über Feinstrukturen im ersten Li-Funkenspektrum . . . | 292 |
| 13. E. Fues, Bemerkungen zum spektroskopischen Verschiebungssatz. I . . . | 299 |
| 14. E. Back, Über den Zeemaneffekt des Neon . . . | 317 |

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

100
100
100
100
100



Prof. Dr. F. Paschen.

FRIEDRICH PASCHEN

ZU SEINEM 60. GEBURTSTAGE

AM 22. JANUAR 1925

DARGEBRACHT

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN

se
kl
L
Q
E
b

In
h
se
se
an

de
at
G
ei
S
b
L

st
W
m

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 76.

1. Über das Leuchten der Kanalstrahlen bei hohen Drucken und die Frage der Verweilzeit; von W. Wien.

(Hierzu Tafel I.)

Es ist eine für die Kenntnis der Vorgänge bei der Aussendung des Lichts bedeutsame Frage, ob sowohl eine Abklingung des Leuchtvorgangs im Sinne der Wellenlehre des Lichts als auch eine statistische Verweilzeit des in einer Quantenbahn befindlichen, die Ausstrahlung bedingenden Elektrons angenommen werden muß, oder ob nur eine der beiden Annahmen zu machen ist.

Herr G. Mie¹⁾ hat aus Beobachtungen, die ich über die Intensitätsabnahme des ausgesandten Lichts in einem im hohen Vakuum verlaufenden Kanalstrahl gemacht hatte, geschlossen, daß neben einer klassischen Abklingung der Lichtschwingungen noch eine kleine Verweilzeit oder umgekehrt angenommen werden müsse.

Da ich es für zweifelhaft hielt, ob bei den Beobachtungen der Lichtaussendung des Kanalstrahls in der Nähe des Spalts, aus dem er in das hohe Vakuum eintritt, eine ausreichende Genauigkeit erreichbar war, so schien mir das Beschreiten eines andern Weges zur Entscheidung dieser Frage größere Sicherheit zu bieten, nämlich die Beobachtung des von den bewegten Atomen bei verschiedenen Drucken ausgesandten Lichts.

1. Theoretische Grundlagen.

In meiner Untersuchung²⁾ über das Leuchten der Kanalstrahlen hatte ich die Vorgänge beim Leuchten durch freie Weglängen dargestellt, die zum Teil durch Zusammenstöße mit ruhenden Gasmolekülen, zum Teil, wie die Abklingung

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **66**. S. 237. 1921.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. **70**. S. 1. 1923.

des Leuchtens und die Verweilzeit, auf innere Vorgänge im leuchtenden Atom zurückzuführen sind.

Es waren L_1 und L_2 die freien Weglängen der neutralen und geladenen Atome, wie sie durch die Beobachtungen der Umladungsvorgänge bekannt sind, l_1 die freie Weglänge der Störung der Lichtemission durch einen Zusammenstoß, l_2 die der Lichterregung. Da diese freien Weglängen durch Zusammenstöße mit ruhenden Molekülen bedingt sind, so müssen sie dem Druck des Gases umgekehrt proportional sein.

Findet andererseits die Abklingung der Intensität der ausgesandten Lichtwelle in der Zeit t nach dem Gesetz $e^{-2\alpha t}$ statt, so wird, wenn v die Geschwindigkeit des leuchtenden

Atoms ist, auf der Strecke x die Abklingung $e^{-\frac{2\alpha x}{v}} = e^{-\frac{x}{\lambda}}$ sein, wenn wir $\frac{2\alpha}{v} = \frac{1}{\lambda}$ setzen. λ können wir dann die freie Weglänge der Abklingung nennen. Ebenso können wir in gleicher Weise die freie Weglänge der Verweilzeit einführen, da diese eine Abnahme der Zahl der leuchtenden Atome nach der Exponentialfunktion bedingt. Unter der Annahme, daß die freie Weglänge der Lichterregung l_2 , wie es durch die Erfahrung bestätigt wird, groß gegen L_2 ist, läßt sich der Ausdruck für die Lichtintensität J meiner erwähnten Abhandlung nach einfachen Umformungen so schreiben:

$$J = \frac{N h \nu L_2^2 l_1 l_2 (l + l_1)}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (l + l_1) + l l_1] (\lambda - l)} \left\{ \frac{e^{-\frac{x}{\lambda}}}{l (\lambda + l_1)} - \frac{e^{-\frac{x}{l}}}{\lambda (l + l_1)} \right\}.$$

Hierdurch wird die Abnahme der Intensität ausgedrückt, wenn der Kanalstrahl bei $x = 0$ in ein hohes Vakuum eintritt. Ist entweder λ oder l Null, so haben wir die Abklingung nach einer einfachen Exponentialfunktion.

Um ganz allgemein zu bleiben, sind jedoch noch einige Erweiterungen und Ergänzungen einzuführen.

1. Es war in der bisherigen Theorie die freie Weglänge der Störung für die Verweilzeit und Abklingungszeit als gleich angenommen worden. Diese Spezialisierung soll fallen gelassen werden. Es sei l_1 die freie Weglänge der Störung für die Verweilzeit, λ_1 für die Abklingung.

2. Ferner war bisher nicht berücksichtigt, daß bei der Abklingung eine Störung des Leuchtens durch Umladung

erfolgen kann. Dies hat zur Folge, daß die Ausstrahlung im Element dx der im Element $d\xi$ zum Leuchten gelangten Atome (vgl. S. 11 meiner ersten Abhandlung)

$$= A dx \frac{n_0^0 d\xi}{l} e^{-\frac{2\alpha}{v}(\xi+x) - \frac{\xi}{l_1} - \frac{\xi}{L_2}}$$

ist.

Führt man die Rechnung unter diesen Annahmen durch, so wird

$$(1) \quad \left\{ J = \frac{N h \nu L_2^3 l_1 \lambda (\lambda_1 L_2 + l L_2 + l \lambda_1)}{(\lambda - l) (L_1 + L_2) [l_2 L_2 (l_1 + l) + l_2 l l_1 + L_2 l l_1]} \cdot \left\{ \frac{e^{-\frac{\pi}{\lambda}}}{l (\lambda_1 L_2 + \lambda L_2 + \lambda \lambda_1)} - \frac{e^{-\frac{\pi}{l}}}{\lambda (\lambda_1 L_2 + l L_2 + l \lambda_1)} \right\} \right\}.$$

Hier hat J ein Maximum für

$$x = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{l}} \log \frac{\lambda_1 L_2 + l L_2 + l \lambda_1}{\lambda_1 L_2 + \lambda L_2 + \lambda \lambda_1}.$$

Setzen wir $l = 0$, so ist

$$(2) \quad J = \frac{N h \nu L_2^3 \lambda_1 e^{-\frac{\pi}{\lambda}}}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (\lambda + \lambda_1) + \lambda \lambda_1]},$$

dagegen für $\lambda = 0$

$$(3) \quad J = \frac{N h \nu L_2^3 l_1 e^{-\frac{\pi}{l}}}{(L_1 + L_2) [l_2 L_2 (l_1 + l) + l_2 l l_1 + L_2 l l_1]}.$$

Wie S. 15 meiner ersten Abhandlung hervorgehoben wurde, besteht eine Unsymmetrie zwischen der Annahme der Verweilzeit und der der Abklingung. Diese Unsymmetrie fällt jetzt fort, wenn wir l_2 groß gegen L_2 annehmen können. Dann ist für $\lambda = 0$

$$(4) \quad J = \frac{N h \nu L_2^3 l_1 e^{-\frac{\pi}{l}}}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (l + l_1) + l l_1]}.$$

Gleichung (4) wird mit (2) identisch, wenn anstatt l und l_1 eingeführt werden λ und λ_1 .

Den stationären Zustand erhalten wir, wenn wir in (1) setzen $x = 0$. Wir erhalten dann

$$(5) \quad J = \frac{N h \nu L_2^0 l_1 \lambda_1}{(L_1 + L_2) [l_2 L_2 (l_1 + l) + l_2 l l_1 + L_2 l l_1] (\lambda_1 L_2 + \lambda L_2 + \lambda \lambda_1)},$$

oder wenn wir, was durch die Erfahrung bestätigt wird, l_2 sehr groß annehmen,

$$(6) \quad J = \frac{N h \nu L_2^0 l_1 \lambda_1}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (l_1 + l) + l l_1] [L_2 (\lambda_1 + \lambda) + \lambda \lambda_1]}.$$

Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} J &= \frac{N h \nu L_2^0 \lambda_1}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (\lambda_1 + \lambda) + \lambda \lambda_1]} \quad \text{für } l = 0, \\ &= \frac{N h \nu L_2^0 l_1}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (l_1 + l) + l l_1]} \quad \text{für } \lambda = 0. \end{aligned}$$

Es besteht also keine Möglichkeit, zwischen der Annahme der Verweilzeit und der der Abklingung zu entscheiden, da l_2 groß ist gegen L_2 .

Wie setzen nun

$$L_1 = \frac{L_1^0}{p}, \quad L_2 = \frac{L_2^0}{p}, \quad l_1 = \frac{l_1^0}{p}, \quad \lambda_1 = \frac{\lambda_1^0}{p}, \quad l_2 = \frac{l_2^0}{p},$$

dann sind $L_1^0, L_2^0, l_1^0, \lambda_1^0, l_2^0$ ebenso wie l und λ vom Druck p unabhängig und wir erhalten aus (6)

$$(7) \quad J = \frac{N h \nu L_2^0 l_1^0 \lambda_1^0}{(L_1^0 + L_2^0) l_2^0 \left(\frac{L_2^0 l_1^0}{p} + l (L_2^0 + l_1^0) \right) [L_2^0 \lambda_1^0 + \lambda (L_2^0 + \lambda_1^0) p]},$$

oder

$$J = \frac{\text{Const.}}{\left(\frac{a}{p} + b l \right) (c + \lambda p)},$$

wenn

$$a = \frac{l_1^0}{\left(1 + \frac{\lambda_1^0}{L_2^0} \right)}, \quad b = \frac{l \left(1 + \frac{l_1^0}{L_2^0} \right)}{\left(1 + \frac{\lambda_1^0}{L_2^0} \right)}, \quad c = \frac{\lambda_1^0}{1 + \frac{\lambda_1^0}{L_2^0}}$$

gesetzt werden.

Beobachtet man nun die Intensität des von bewegten Atomen ausgesandten Lichts bei verschiedenen Drucken, so läßt sich J als Funktion von p darstellen und hiermit der theoretische Wert für gegebene $l_1^0, \lambda_1^0, L_2^0$ vergleichen. Die freien Weglängen L_1^0 und l_2^0 kommen hierbei nicht vor. L_2^0 ist aus den Umladungsversuchen bekannt und kann für

die vorliegenden Beobachtungen gleich 300 gesetzt werden, bezogen auf $1/1000$ mm Druck. Ebenso ist λ bekannt aus den Abklingversuchen. Für eine mittlere Geschwindigkeit von $7,7 \cdot 10^7$ cm/sec ergibt sich $\lambda = \frac{v}{2\alpha} = 1,4$.

Der Gang der Funktion J in Abhängigkeit von p hängt also von l_1^0 , λ_1^0 und l ab. In Fig. 1 ist der Verlauf für verschiedene Werte gezeichnet. Je kleiner λ_1^0 und l_1^0 sind und je größer l ist, um so früher erreicht J sein Maximum und um so steiler ist der darauf folgende Abfall.

$\lambda = 1,4 \quad L_2 = 300$

| | λ_1^0 | l_1^0 | l | | λ_1^0 | l_1^0 | l |
|---|---------------|---------|-------|---|---------------|----------|--------|
| 1 | 15,8 | 15,8 | 0,14 | 5 | 161 | 23,2 | 0,0286 |
| 2 | 600 | 45 | 0,365 | 6 | 600 | 450 | 0,0783 |
| 3 | 820 | 187 | 0,32 | 7 | 15,8 | 158 | 0,0207 |
| 4 | 600 | 45 | 0,078 | 8 | ∞ | ∞ | 0,02 |

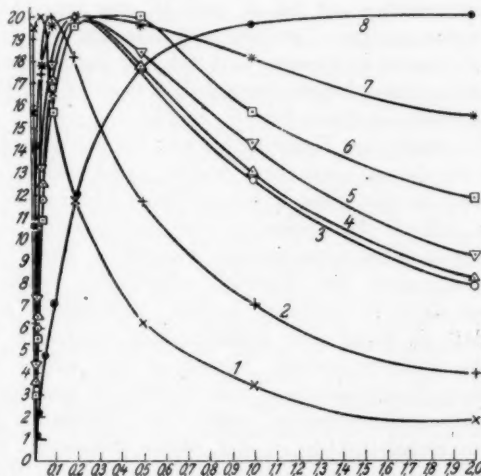


Fig. 1.

Wird l_1^0 und λ_1^0 unendlich groß angenommen, dann liegt bei einem Wert von $l = 0,02$ das Maximum erst bei $p = 2122$, d. h. bei 2,122 mm Hg. Hier wird die Störung des Leuchtens durch die Umladungsvorgänge bedingt und L_2^0 übernimmt hier die Rolle der freien Weglänge der Störung.

2. Experimentelle Anordnung.

I. Vorversuche.

Um die Kanalstrahlen in möglichst hohem Druck zu beobachten, wurde eine Kathode mit einem langen Kanal von geringem Durchmesser benutzt. Dicht an der Seite der Entladung war ein Seitenkanal eingebohrt, an welchen die neue Gaedesche Stahldiffusionspumpe angesetzt war. Strömte dann in den Beobachtungsraum Gas ein, so konnte hier ein hoher Druck aufrecht erhalten werden, der bis zu mehreren Millimetern ging.

Zunächst wurde mit den Wasserstofflinien H_β und H_γ Beobachtungen angestellt. Ein großer Spektrograph von 50 cm Brennweite und 1:5 Öffnungsverhältnis mit Zeisschen Triplettlinsen und drei großen Steinheilschen Flintprismen wurde unter 45° gegen den Kanalstrahl gerichtet. Die Dopplerverschiebung bei H_γ und H_β war beträchtlich.

Schon bei mäßigen Drucken war indessen ihre Intensität bei H_γ nicht genau zu messen, weil sich hier das kontinuierliche Wasserstoffspektrum bereits beträchtlich entwickelt. Es waren daher nur Beobachtungen von H_β möglich.

Die Intensität des Kanalstrahls war bei den verschiedenen Drucken, bei denen beobachtet wurde, nicht gleich, weil bei höhern Drucken eine nicht unbeträchtliche Absorption eintrat. Es wurde deshalb die Intensität des Kanalstrahls mit einer alten Antimon-Wismutthermosäule gemessen. Diese Thermosäulen haben zwar den Nachteil erheblicher Trägheit, der hier jedoch nicht in Betracht kommt, andererseits aber den Vorteil, daß sie lange den Kanalstrahlen ausgesetzt werden können ohne sich zu ändern. Ferner ist eine solche Thermosäule in ihrer Empfindlichkeit vom Luftdruck unabhängig.

Mit dieser Thermosäule wurde die Intensität der beobachteten Kanalstrahlen in der Weise gemessen, daß die Säule durch Einwirkung einer stromdurchflossenen Spule auf einen mit ihr verbundenen Eisenstab an die Stelle geschoben wurde, wo der Kanalstrahl zur Beobachtung gelangte. Da die Belichtungszeit der Aufnahme im Spektrographen eine Stunde betrug, so mußten Strom und Spannung während dieser Zeit konstant gehalten werden. Doch waren Schwankungen im Betrage von 10 Proz. bei dem Betrieb mit einer 60 plattigen Influenzmaschine nicht zu vermeiden.

Es wurden nun, während Druck, Spannung und Strom im Entladungsraum so konstant wie möglich gehalten wurden, Aufnahmen der Linie H_{β} bei drei oder vier verschiedenen Drucken gemacht. Auf dieselbe Platte wurde dann bei gleicher Belichtungsdauer eine Vergleichsaufnahme gemacht, indem auf den Spalt des Spektrographen das Bild eines breiten Spalts geworfen wurde, vor dem sich ein keilförmiger, mit einer absorbierenden Flüssigkeit gefüllter Trog befand. Es entstand dann ein Spektrum, das ohne Trog in der Querrichtung gleiche Intensität haben mußte, während durch den Trog die Intensität nach der Exponentialfunktion abgeschwächt wurde und bekannt war, sobald Keilwinkel des Troges und Absorptionsindex der Flüssigkeit gemessen wurde. Mit Hilfe dieses Vergleichsspektrums konnten die verschiedenen Schwärzungen der Dopplerverschiebungen auf Intensitäten umgerechnet werden.

Es wurden nun die gemessenen Intensitäten der Dopplerverschiebung auf gleiche Stärke des Kanalstrahls mit Hilfe der Beobachtungen mit der Thermosäule bezogen. Hierbei ergab sich nun, daß die Intensität des Dopplerstreifens bereits bei 0,3 mm Druck ein Maximum zu erreichen schien, um dann ziemlich rasch mit steigendem Druck abzufallen.

Diese Beobachtungen waren indessen nicht einwandfrei. Da der Kanalstrahl in dem langen Kanal einen verhältnismäßig großen Weg in höherem Gasdruck zurückzulegen hat, so unterliegt er schon einer merklichen Absorption, welche mehr die langsamen wie die schnellen Atome trifft. Die ersteren sind es nun, welche die Lichtaussendung vorzugsweise bedingen, während die letzteren den Hauptteil der Energie ausmachen, die an der Thermosäule gemessen wird. Wenn also bei verschiedenen Drucken die Absorption verschieden groß ist, so gibt die Messung der Thermosäule die hierdurch bedingte Schwächung der Lichtintensität nicht in richtigem Verhältnis wieder. Es war deshalb eine vollkommen andere Versuchsanordnung erforderlich.

II. Endgültige Versuchsanordnung.

Bei der neuen Versuchsanordnung mußte vor allem die Absorption der Kanalstrahlen so klein als möglich gemacht werden. Es wurde deshalb die von mir bei den Abklingungs-

versuchen des Leuchtens gewählte Anordnung benutzt, bei der der Kanalstrahl plötzlich von einem Druck zum andern gelangt. Während indessen bei den Abklingungsversuchen der Kanalstrahl in ein hohes Vakuum plötzlich eintritt, gelangt er hier in einen hohen Druck. Da hier der Weg, den der Kanalstrahl zurücklegt, um von dem einen Druck zum andern zu gelangen, sehr klein ist, so gelingt es auch, die Absorption sehr stark herabzudrücken.

Es muß hierbei nur vermieden werden, daß der Kanalstrahl nach Zurücklegung des kurzen Weges noch nicht sein Gleichgewicht erreicht hat das in den theoretischen Annahmen vorausgesetzt wird. Die Beobachtung geschah deshalb in einer Entfernung von etwa 5 mm von dem engen Kanal. Aus meiner Theorie (a. a. O., S. 24) geht hervor, daß sich das Gleichgewicht für den Leuchtzustand beim Übergang zu höherm Druck so herstellt, daß nach der Strecke x cm der Bruchteil

$$1 - e^{-\left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{l_1} + \frac{1}{L_2}\right)x}$$

der sich schließlich herstellenden Intensität vorhanden ist.

Setzen wir $\lambda = 1,4$ cm, $l_1^0 = 60$ cm (nach der später gefundenen Zahl), $L_2^0 = 300$ cm, so ist für einen Druck von 0,1 mm $l_1 = 0,6$, $L_2 = 3,0$, also

$$\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{l_1} + \frac{1}{L_2} = 2,71.$$

Auf einer Strecke von 0,5 cm ist daher die Lichtintensität bis auf 75 Proz. des Endwertes angestiegen, wenn die Anfangsintensität bei niedrigem Druck, wie er im Entladungsraum herrscht, Null wäre. Da aber hier die Intensität schon einen sehr erheblichen Betrag hat, so kann angenommen werden, daß nach Zurücklegung der Strecke von 5 mm der Kanalstrahl in bezug auf Lichtemission vom stationären Zustande nicht mehr merklich abweicht.

Die Messungen mit der Thermosäule zeigten nun, daß die Absorption auf der Strecke von 5 mm auch bei den höchsten zur Beobachtung gelangten Drucken (7,5 mm Hg) nur etwa 5 Proz. ausmachte, also innerhalb der Beobachtungsfehler fiel.

Da es zur Prüfung der Theorie wünschenswert war, zu möglichst hohen Drucken zu gehen, so wurde bei Spalt S, aus

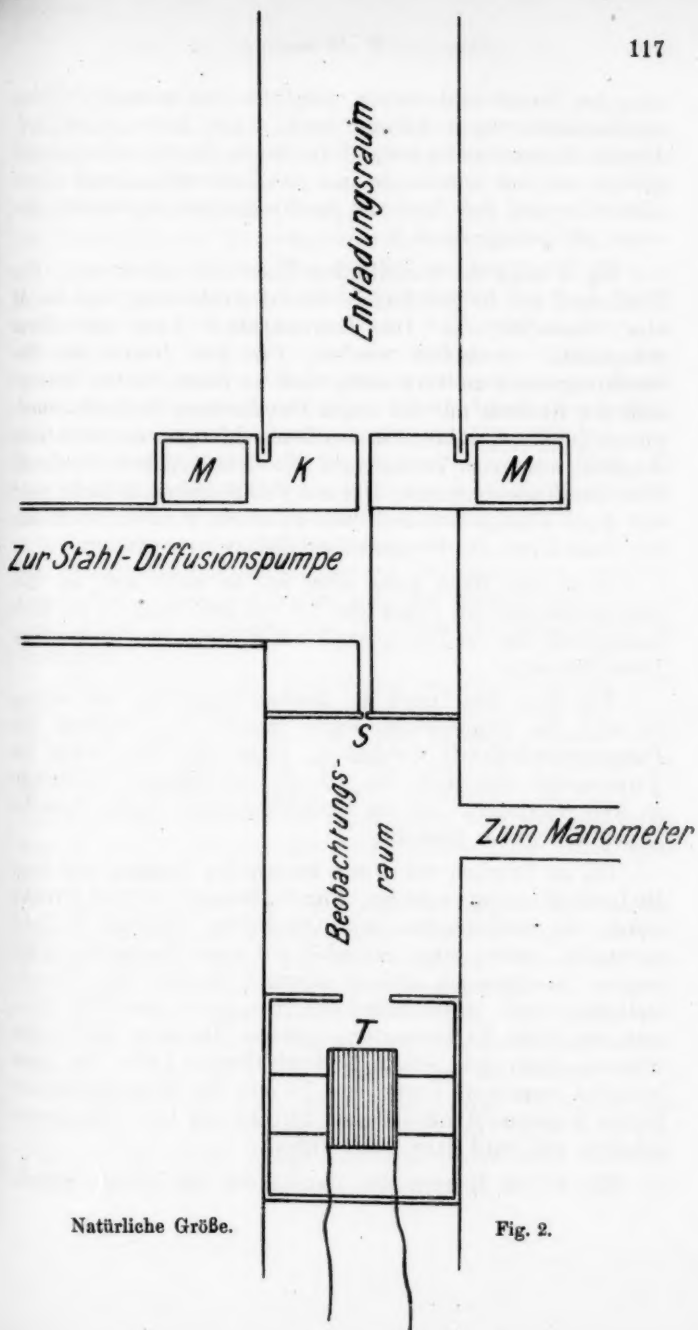


Fig. 2.

dem der Kanalstrahl austrat, möglichst eng gemacht. Seine Abmessungen waren 0,2 mm breit, 3 mm lang, 1 mm tief. Um die Lichtstärke zu vergrößern, wurde der Spalt horizontal gestellt und der Kanalstrahl in 5 mm Entfernung durch einen Kondensor auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, der unter 45° geneigt stand.

Fig. 2 zeigt die wesentlichen Teile der Anordnung. Die Kathode *K* hat die gewöhnliche weite Durchbohrung und bei *M* eine Wasserkühlung. Die Thermosäule *T* kann mit ihrer Schutzhülle verschoben werden. Um den Druck im Beobachtungsraum zu verändern, wird an einem weiten Seitenrohr der Kathode mit der neuen Gaedeschen Stahldiffusionspumpe gepumpt, während in den Beobachtungsraum durch eine Kapillare aus einem Vorratsgefäß mit veränderlichem Gasdruck Wasserstoffgas einströmt. Das zur Pumpe führende Rohr geht erst durch flüssige Luft und dann zu einem ganz weiten Hahn, der dazu dient, die Pumpgeschwindigkeit zu verändern.

Wenn der Hahn ganz offen ist, so stellt sich im Beobachtungsraum ein Druck von 7,5 mm her, während im Entladungsrohr der zur Erzeugung der Kanalstrahlen erforderliche Druck herrscht.

Will man den Druck im Beobachtungsraum verringern, so wird der Regulierhahn enger gestellt und dadurch die Pumpgeschwindigkeit verkleinert. Dann wird der Druck im Vorratsgefäß erniedrigt, bis sich die zuströmende Gasmenge so weit verringert, daß im Entladungsraum wieder derselbe Druck wie vorher herrscht.

Bis zu Drucken von 2 mm konnte die Messung mit dem MoLeod-Manometer erfolgen. Für die Messung höherer Drucke wurde ein gewöhnliches, mit Quecksilber gefülltes U-Rohr verwendet, dessen einer Schenkel mit einer besondern rotierenden Gaedepumpe luftleer gepumpt wurde. Die Druckänderung wurde einem neben das Manometer gestellten Maßstab mit einem Kathetometer abgelesen. Das zum Manometer führende Rohr geht ebenfalls durch flüssige Luft. Bei dem höchsten benutzten Druck von 7,5 mm des Wasserstoffgases ist der Kanalstrahl nur auf einer Strecke von 1 cm zusammengehalten und wird dann stark diffus.

Fig. 3 (Taf. I) zeigt den Kanalstrahl bei 7,5 mm Druck.

Je höher der Druck wird, um so mehr treten außer der verschobenen Linie des Linienspektrums die nicht verschobenen Linien, das Viellinienspektrum und das kontinuierliche Spektrum hervor. Die Intensität der letzten drei Spektren ist dem Gasdruck proportional. Durch sie wird bei hohen Drucken die Helligkeit des Kanalstrahls außerordentlich groß.

Gehen wir also vom Druck 0,033 bis zum Druck 7,5 mm, so steigern wir diesen im Verhältnis 1:227. Die dem Druck proportionalen Intensitäten nehmen daher sehr stark zu im Vergleich zur Intensität des von bewegten Atomen ausgesandten Lichts, die viel langsamer ansteigt wie der Druck und einem Grenzwert zustrebt. Es ist daher verständlich, daß bei zunehmendem Druck auch die Linie H_β von dem kontinuierlichen und Viellinienspektrum überlagert wird. Es wurden daher schließlich nur Aufnahmen der Linie H_α gemacht, in deren Nähe auch bei höchsten Drucken keine Spur vom kontinuierlichen oder Viellinienspektrum zu entdecken war. Bei einer zehnstündigen Belichtung, der zehnfachen Zeit, die gewöhnlich angewendet wurde, ging das kontinuierliche Spektrum schon in die Nähe von H_α , ohne die Linie jedoch zu erreichen.

Die Dispersion des Spektrographen reichte gerade noch aus, um die verschobene Linien von der unverschobenen bei H_α so weit zu trennen, daß kein photographisches Übergreifen der letztern auch bei den starken Überbelichtungen bei hohen Drucken möglich war. Es konnte das daran erkannt werden, daß nach der langwelligen Seite des Spektrums hin in der Entfernung der verschobenen Linie keine Spur von Schwärzung auftrat.

Es wurden nun drei oder vier Aufnahmen bei verschiedenen Drucken auf dieselbe Platte gemacht, dann die Vergleichsaufnahme durch den Absorptionskeil. Der durch das König-Martenssche Spektralphotometer bestimmte Absorptionsindex der absorbierenden Flüssigkeit, die durch verschiedene Anilinfarben möglichst farblos hergestellt wurde, betrug $k = 56,5 \text{ cm}^{-1}$, die Tangente des Keilwinkels 0,0645.

Berücksichtigt muß noch werden das Verhältnis der Größe des am Absorptionstrog befindlichen Spalts zu seinem Bild auf der Platte. Dieses Verhältnis wurde durch eine Aufnahme bestimmt, bei der auf diesen Spalt ein Streifen von

bekannter Breite geklebt war. Die Ausmessung des Streifenbildes auf der Platte ergab dann das gesuchte Verhältnis. Verkleinerung des Bildes wirkt in derselben Weise wie Vergrößerung der Absorption der Flüssigkeit. War die Verkleinerung z. B. 8,18:10,1, so war der Intensitätsabfall auf der Strecke x mm im Vergleichsspektrum nach der Funktion $e^{-5.65 \cdot 0.0645 \cdot 1.236 x} = e^{-0.45 x}$ zu berechnen. Auf diese Weise wurde für jede Platte eine Kurve gezeichnet, welche die Abhängigkeit der mit dem Mikrophotometer gemessenen Schwärzung von der berechneten Intensität angab.

Für die Aufnahmen wurden rotempfindliche Platten von Wratten und Wrainwright verwendet.

Es sind acht Platten hergestellt worden. Alle gaben das übereinstimmende Ergebnis, daß die Intensität der verschobenen Linie von H_α einem Grenzwert zustrebt, aber nicht wieder heruntersinkt. Bei jeder Platte war durch die Thermosäule die Konstanz der Intensität der Kanalstrahlen festgestellt.

Um die verschiedenen Platten miteinander vergleichen zu können, wurde der mittlere Maximalwert der Intensität, der den Grenzwert darstellt, willkürlich = 20 gesetzt. Die so gewonnenen Beobachtungen sind in Tab. I zusammengestellt.

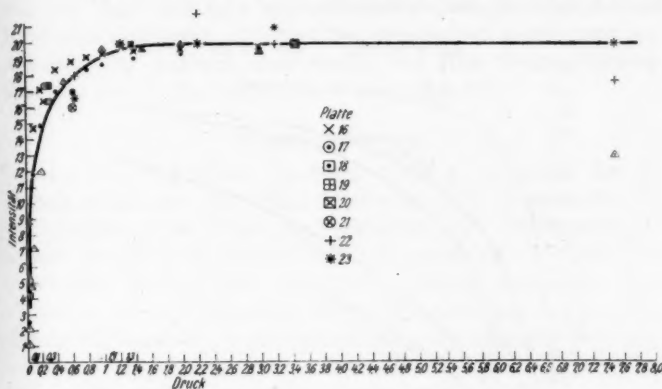
Tabelle I.

| Druck mm | Intensität | |
|-------------|------------|-----------|
| | Platte 16 | Platte 17 |
| 0,038 | 8,9 | 5,1 |
| 0,24 | 16,4 | 17,4 |
| 1,4 | 20,0 | 20,0 |
| | Platte 18 | Platte 19 |
| 0,033 | 5,2 | 4,2 |
| 0,30 | 16,4 | 17,4 |
| 1,37 | 20,4 | 20,0 |
| | Platte 20 | Platte 21 |
| 0,61 | 17 | 16 |
| 1,23 | 20 | 20 |
| 3,45 | 20 | 20 |
| | Platte 22 | Platte 23 |
| 7,5 | 17,4 | 20,0 |
| 3,2 | 20,0 | 21,0 |
| 0,64 | 18,0 | 16,6 |
| 2,2 | 22,2 | 20 |

Strom 2,5 M.-A., Spannung 25000 Volt.

Diese Werte sind in Fig. 4 eingetragen.

Vergleichen wir die sich so ergebende Kurve mit den theoretischen, in Fig. 1 dargestellten, so sehen wir, daß die Kurven 1–7 gänzlich von der beobachteten abweichen. Nur Kurve 8 könnte in Frage kommen. Diese zeigt aber, weil l endlich angenommen ist, einen Abfall (Punkte Δ in Fig. 4), der



$$\begin{array}{lll}
 l = 0 & l = 0 & \\
 \lambda_1^0 = 60, L_2 = 300 & \lambda_1^0 = 150, L_2 = 300 & \\
 x = \frac{20}{1 + \frac{50}{1,4 p}} & \bullet = \frac{20}{1 + \frac{100}{1,4 p}} & \Delta \quad \lambda_1^0 = l_1^0 = \infty \\
 & & L_2 = 300 \\
 & & l = 0,02
 \end{array}$$

Fig. 4.

den Beobachtungen nicht entspricht. Auch können die Werte $\lambda_1^0 = l_1^0 = \infty$ nicht mit meinen frühern Beobachtungen über Anklingen des Leuchtens und Abklingen bei endlichem Druck vereinigt werden.¹⁾

Die Beobachtungen werden am besten dargestellt bei größerem Maßstab, Fig. 5, für $L_2^0 = 300$, $\lambda = 1,4$ durch $l = 0$ und $\lambda_1^0 = 60$, während bei $\lambda_1^0 = 15$ eine erhebliche Abweichung des Verlaufs von den Beobachtungen deutlich ist.

Der Wert $\lambda_1^0 = 60$ stimmt sehr gut mit dem aus den frühern Beobachtungen Vegards abgeleiteten überein.²⁾ Es

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 16ff. 1923.

2) Vgl. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 30. 1923.

ist schon dort darauf hingewiesen, daß aus den An- und Abklingungsversuchen sich erheblich kleinere Werte für λ_1^0 ergeben. Allerdings sind die meisten Versuche in Stickstoff und nur zwei Abklingungsversuche in Wasserstoff gemacht, so daß das Vergleichsmaterial unzureichend ist. Die Abklingungsversuche in höherem Wasserstoffdruck sind daher bei der Linie H_a zu wiederholen.

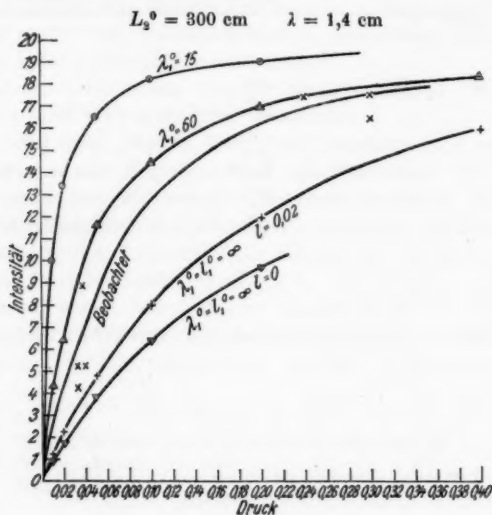


Fig 5.

Der Vergleich zeigt jedenfalls, daß die Beobachtungen keinen Anlaß geben, gleichzeitig eine endliche Abklingungs- und Verweilzeit anzunehmen. Sind beide endlich, so muß die Intensitätskurve zu einem Maximum ansteigen und wieder absinken, während die Beobachtungen zeigen, daß bis zu verhältnismäßig hohen Drucken kein Abfallen der Intensität eintritt.

Setzt man $l = 0$, so muß λ_1^0 endlich sein, weil $\lambda_1^0 = \infty$ eine von den Beobachtungen abweichende Kurve geben würde (Kurve ∇ , Fig. 5). Setzt man $l = 0$, so fällt l_1^0 aus dem Ausdruck für die Intensität heraus. Dieser vereinfacht sich dann beträchtlich.

Wegen der Symmetrie von l und λ kann natürlich ebenso gut $\lambda = 0$ angenommen werden. Dann fällt λ_1^0 aus dem Ausdruck für J heraus.

Bei den mitgeteilten Versuchen mußten für die volle Wirkung der Stahldiffusionspumpe weite Rohre (2,5 cm) verwendet werden. Zur Regulierung der Pumpgeschwindigkeit war ein Hahn mit sehr weiter Bohrung zwischen Pumpe und Kühlgefäß eingesetzt. Die zum Teil schwierigen glastechnischen Arbeiten des Aufbaus sind wieder von Hrn. Oberwerkführer Knöllinger in dankenswerter Weise ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Der allgemeine Ausdruck für die Intensität des in Kanalstrahlen von bewegten Atomen ausgesandten Lichts ist vollkommen symmetrisch für Verweilzeit und Abklingungszeit, sobald die freie Weglänge der Lichterregung als groß angenommen werden kann gegen die übrigen vom Druck abhängigen freien Weglängen. Diese Annahme wird durch die Erfahrung bestätigt.¹⁾ Es besteht also keine Möglichkeit, aus solchen Beobachtungen zu entscheiden, ob Verweilzeit oder Abklingungszeit angenommen werden muß.

2. Die Beobachtungen zeigen, daß kein Anlaß vorliegt, die gleichzeitige Annahme von Verweilzeit und Abklingungszeit zu machen. Jedenfalls ist eine von ihnen klein, kleiner als ein Prozent der andern. Abklingungszeit und Verweilzeit sind daher nur als verschiedene Darstellungen desselben Vorgangs zu betrachten.

München, Physik. Inst. der Universität,
August 1924.

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 39. S. 544. 1912.

(Eingegangen 2. September 1924.)

2. Absorption in angeregtem Neon; von K. W. Meißner.

(Hierzu Tafel II.)

Bei der Absorption des Lichts in Gasen oder Metaldämpfen können wir zwei Arten von Absorptionslinien unterscheiden, solche, die ohne äußere Einflüsse auf das Gas auftreten („primäre Absorption“) und solche, die sich erst durch Anregung des absorbierenden Gases zeigen („sekundäre Absorption“). Die Hauptserien der Alkalien sind bekannte Beispiele der ersten, die Heliumlinien 10830 und 20852 Å-E. Vertreter der zweiten Art.¹⁾

Die Linien primärer Absorption sind durchweg solche, die durch Kombination eines Serientermes mit dem größten Term des Spektrums hervorgehen; bei ihnen erfolgt die Absorption vom Normalzustande des Atoms aus. Sie müssen nicht unbedingt einer Serie angehören, wie es bei den Hauptserienlinien der Alkalien der Fall ist, sondern können auch verschiedenen Serien zugeordnet sein, wie wir es aus dem Quecksilberspektrum kennen, wo die Linien $1S - 2P$ ($\lambda = 1849$ Å-E.) und $1S - 2p_2$ ($\lambda = 2536$) bekannte primäre Absorptionslinien sind.

Absorptionsexperimente mit unerregten Gasen werden uns also in erster Linie über den Normalzustand der Atome unterrichten. Solche Untersuchungen sind schon in großer Zahl angestellt worden und haben z. B. bei Spektren unbekannten Baues wenigstens eine erste Orientierung ermöglicht.²⁾

Über die Absorption in angeregten Gasen sind ebenfalls schon umfangreiche Untersuchungen angestellt: z. B. an Quecksilberdampf von Küch und Retschinsky³⁾, an Wasserstoff von

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 45. S. 625. 1914.

2) W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. 18. S. 169. 1923.

3) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 22. S. 582. 1907.

A. Pflüger¹⁾ und R. Ladenburg²⁾, und an Helium von F. Paschen (a. a. O.).

Die Versuchsanordnungen sind in allen Fällen wesentlich die gleichen: das Licht der Emissionsröhre durchsetzt die Absorptionsröhre und wird durch einen Spektralapparat zerlegt, so daß die Intensitäten der einzelnen Spektrallinien bei angeregter und unangeregter Absorptionsröhre gemessen werden können. Emissions- und Absorptionsrohr sind mit dem gleichen Gas gefüllt, der Druck kann in beiden verschieden sein. Beim Betrieb mit Gleichstrom können die Röhren mit getrennten Elektrizitätsquellen verbunden sein, verwendet man transformierten Wechselstrom oder Schwingungen, so ist auf synchrone Erregung von Emissions- und Absorptionsrohr zu achten (Hintereinanderschalten beider Röhren).

Die elektrischen Anregungsbedingungen sind bei Wasserstoff und bei Helium wesentlich verschieden. Während man bei Wasserstoff sehr große Stromdichten und lange Absorptionsröhren nötig hat, genügt bei Helium schon eine Stromdichte von etwa 1 Milliampere pro cm^2 , um bei einer Schichtdicke von 5 mm deutliche Absorption der Linie 10830 zu beobachten.

Diesen Unterschied kann man etwa so verstehen: Um Absorption beobachten zu können, ist notwendig, daß genügend viele Atome in dem Zustande sich befinden, von dem aus die Absorption erfolgen kann, denn nur dann ist die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme eines Quants aus dem eingestrahnten Licht genügend groß. Die Zahl aufnahmefähiger Atome wird einmal von der pro Zeiteinheit durch die elektrische Anregung erfolgten Neubildungen und andererseits von der Lebensdauer des betreffenden angeregten Zustandes abhängen. Bei kleiner Lebensdauer brauchen wir eine große Zahl von Neubildungen, bei großer Lebensdauer oder gar Metastabilität genügt schon schwächere Anregung um Absorption zu beobachten. Im Falle von Wasserstoff haben wir mit Verweilzeiten von der Größenordnung 10^{-8} sec zu rechnen, werden also große Stromdichte und Schichtdicke brauchen, bei Helium 20830 Å.-E., dagegen

1) A. Pflüger, Ann. d. Phys. 24. S. 515. 1907.

2) R. Ladenburg, Verh. d. D. Physik. Ges. 10. S. 550. 1908 u. 12. S. 54. 1910.

bedingt nach J. Franck und F. Reich¹⁾ die Metastabilität der 2s-Bahn eine Anreicherung von Atomen dieses Zustandes und macht dadurch das angeregte Helium für die Linie 10830 stark absorptions- und resonanzfähig. Diese Erklärung legt den Gedanken nahe, ob nicht durch Absorptionsversuche mit angeregten Gasen ein Schluß auf die Lebensdauer der angeregten Zustände möglich ist. Voraussetzung für solche Versuche ist *schwache* elektrische Anregung.

Bei gelegentlichen Versuchen mit Neonröhren von Götze in Leipzig, wurde durch interferometrische Beobachtung eine außerordentliche starke Absorption der Linie 6402 ($2s_5 - 2p_9$) festgestellt und es schien von Interesse zu sein, die verschiedenen Linien des Neonspektrums auf ihre Absorptionsfähigkeit näher zu untersuchen. Die ersten Resultate dieser Studien sind im folgenden niedergelegt.

Nach unseren Kenntnissen der Anregungs- und Ionisierungsspannungen von Neon haben wir die eigentlichen (primären) Absorptionslinien seines Spektrums erst im äußersten Ultraviolett zu erwarten. Die zuverlässigsten Messungen dieser Spannungen stammen von G. Hertz²⁾; er findet als Ionisierungsspannung 21,5 Volt, als Anregungsspannung 16,65 und 18,45 Volt. Diese Werte entsprechen einem Grundbahnterm $1s = 174000 \text{ cm}^{-1}$ und zwei Resonanzlinien $\nu_1 = 134900 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2 = 149500 \text{ cm}^{-1}$. Die diesen Linien entsprechenden Terme $t_1 = 39100 \text{ cm}^{-1}$ und $t_2 = 24500 \text{ cm}^{-1}$ kommen den bekannten Termen $2s_i$ (38822 bis 39887) und $2p_i$ (21688 bis 25672) nahe, so daß man diese als die nächst höheren Niveaus ansprechen muß, wie es auch von Hertz geschieht.

Im sichtbaren Gebiet werden wir also nach diesem Befund erst Absorption beobachten, wenn wir Neon mit 16,65 Volt-Elektronen anregen. Da es nicht leicht sein dürfte, auf dem von Hertz eingeschlagenen Wege eine genügend dicke Schicht angeregten Neons zu erhalten, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche so ausgeführt, daß Emissions- und Absorptionsrohr mit Gleichstrom betrieben wurde, wie es auch Paschen in seiner Arbeit über „Absorption und Resonanz

1) J. Franck und F. Reiche, Zeitschr. f. Phys. 1. S. 154. 1920.

2) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. 18. S. 307. 1923.

monochromatischer Strahlung“ bei Helium machte. Es wurde also auf eine definierte Anregung verzichtet.

Versuchsanordnung.

Über die Versuchsanordnung gibt die Fig. 1 Aufschluß. Von der zum Strahlengang senkrecht gestellten Kapillaren der Emissionsröhre E wird von der Kollimatorlinse L_1 das Licht als Parallelbündel durch die Absorptionsröhre A auf das Objektiv L_2 geleitet, in dessen Brennebene sich der Spalt S des

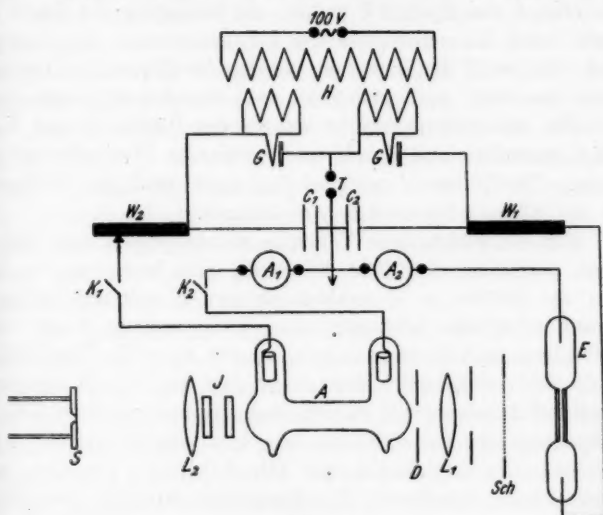


Fig. 1.

Glasspektrographen befand, so daß also ein Stück der Kapillaren von E auf S abgebildet wurde. Die Entfernung von L_1 und L_2 war so groß gewählt, daß außer der Absorptionsröhre A noch ein Perot-Fabrysches Etalon J sich einsetzen ließ um so den Absorptionsverlauf in den Linien noch beobachten zu können.

Die Emissionsröhre war eine von Götze in Leipzig bezogene Neonröhre; sie zeigte als Verunreinigung nur sehr schwach Helium. Als Absorptionsröhren dienten zwei Röhren der skizzierten Form; sie hatten einen Durchmesser von 20 mm

und 15 bzw. 10 cm Länge. Die Enden der Röhren waren kugelförmig aufgeblasen, wobei darauf geachtet wurde, daß die Kugel möglichst homogen wurde, um keine starken Verzerrungen optischer Bilder zu geben. Eine geringe negative Brechkraft dieser Kugelflächen, die sich schwer vermeiden läßt, wurde durch eine (in Fig. 1 nicht gezeichnete) vorgesetzte Konvexlinse geeigneter Brennweite kompensiert. Ein Diaphragma D begrenzte das Parallelstrahlenbüschel auf etwa 10 mm Öffnung. Die Absorptionsröhren waren mit einem Neon-Heliumgemisch von etwa 8 mm Hg-Druck gefüllt; die Reinigung des Gases erfolgte durch Kokosnußkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft. Während der Reinigung wurden die Röhren mit starkem Strom betrieben und nach etwa zwei Stunden abgeschmolzen.

Für die ersten Versuche wurden die Röhren A und E in Serie geschaltet und durch transformierten Wechselstrom gespeist. Der Röhre A parallel lag dann noch ein Schlüssel, um die Röhre kurz schließen zu können.

Für die endgültigen Versuche wurde jedoch mit Gleichstrom gearbeitet und jede Röhre für sich betrieben, so daß man die Ströme in A unabhängig von E beliebig variieren konnte. Für die Erzeugung der Hochspannung diente eine Anordnung nach Greinacher¹⁾, in der aber die Ventilzellen durch Glühdrahtgleichrichter ersetzt wurden, die in einfacher Weise selbst hergestellt wurden und dauernd an einer Gaedepumpe angeschlossen blieben. Die Schaltung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Die Glühdrähte der Gleichrichter G werden mit Wechselstrom betrieben; die Sekundärwicklungen des Heiztransformators H sind unter sich und gegen die Primärseite gut zu isolieren. C_1 und C_2 sind zwei Papierkondensatoren von je 1 M.F. W_1 ist ein Schiefer-, W_2 ein Amylalkoholwiderstand, A_1 und A_2 sind Milliampereometer. Bei T war die Sekundärspule eines Induktoriums angeschaltet, das mit städtischem Wechselstrom betrieben wurde. Durch die bei A noch gezeichneten Schlüssel K_1 und K_2 konnte die Röhre A von der Stromquelle abgenommen werden. Ferner diente ein vor die Röhre E zu klappender Schirm sch dazu, die Strahlung von E ausschalten zu können. Durch diese Anordnungen war die rasche Einstellung folgender Fälle ermöglicht:

1) H. Greinacher, Phys. Zeitschr. 17. S. 343. 1916.

1. Emissionsröhre allein: *Sch* entfernt, K_1 und K_2 geöffnet,
2. Absorptionsröhre allein: *Sch* vorgesetzt, K_1 und K_2 geschlossen,
3. Emissions- und Absorptionsröhre: *Sch* entfernt, K_1 und K_2 geschlossen.

Die Emissionsröhre wurde mit Strömen von 2 bis 10, die Absorptionsröhre mit 0,1 bis 5 Milliampere betrieben.

Okulare Beobachtungen.

Schon bei einem Strom von 0,1 Milliampere war bei Ingangsetzung der Absorptionsröhre okular eine deutliche Schwächung einiger roter Neonlinien zu bemerken. Die Linie 6402 besonders zeigte eine so starke Absorption, daß man selbst bei Querdurchsicht durch das Absorptionsrohr, also bei einer Schichtdicke von etwa 2 cm, die Intensitätsabnahme noch feststellen konnte. Bei einem Strome von etwa 1 Milliampere in der Absorptionslampe war der Absorptionseffekt schon an viel mehr Linien wahrnehmbar; ferner war aber zu sehen, daß einige starke Linien (z. B. 5852 und 5400) keine okular zu bemerkende Absorption aufwiesen.

Um quantitative Vergleiche über die Absorption der einzelnen Linien anstellen zu können, wurde zuerst versucht durch eine improvisierte Nikolanordnung die Intensitäten der Linien mit und ohne Absorptionsröhre auf die Intensität der Linien einer Hilfsneonröhre zu beziehen, doch waren die Resultate sehr wenig befriedigend und kleine Absorptionsbeträge fielen in die Grenze der Meßgenauigkeit. Für die Linie 6402 wurden bei einem Strom von 1 Milliampere Absorptionen zwischen 65 Proz. und 80 Proz. mit dem 10 cm-Rohr gefunden.

Die Fig. 2 (Taf. II) zeigt das Aussehen des Spektrums ohne Absorptionslampe (a) und mit Absorption (b). Man sieht deutlich die starke Absorption der Linien 6143, 6402, 7032 und ohne bemerkenswerte Absorption die Linien 5852, 6096, 6929.

Um brauchbare quantitative Resultate zu erzielen, schritt man zur *photographischen Photometrie*. Da der Glasspektrograph eine genügend große Dispersion besaß (die Brennweiten betragen 85 cm, der dispergierende Körper ist ein Rutherfordprisma), konnte der Spalt breit gewählt werden, was für die Messung der Schwärzung sehr bequem ist.

Photographische Methode.

Für die photographische Photometrie wurden je drei Aufnahmen mit gleicher Expositionszeit gemacht. 1. Emissionsröhre allein, 2. Emissions- und Absorptionsröhre, 3. Absorptionsröhre allein. Die Spaltlänge des Spektrographen war durch eine Blende auf 3 mm herabgesetzt und durch entsprechende Verschiebung der Kasette die drei Aufnahmen übereinander gemacht. Auf einer Platte hatten gewöhnlich fünf solche Dreiergruppen Platz, für die die einzelnen Belichtungszeiten verschieden gewählt wurden und zwar nach Vorversuchen so, daß man für alle Linien einen Teil des normalen Schwärzungsgebietes erhielt.

Auf die Aufnahme 3. wurde manchmal verzichtet, da selbst bei den längsten, für 1. und 2. erforderlichen Expositionszeiten die Schwärzungen der stärksten Linien noch unmeßbar waren.

Die Messung der Schwärzungen erfolgte mit einem Mikrophotometer nach Buisson und Fabry¹⁾ im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität.²⁾ An der mit dem Schwärzungskeil bewegten Skala dieses Instrumentes sind direkt die Werte der Schwärzung abzulesen. Ein beigegebenes Rauchglas bekannter Opazität gestattet eine Kontrolle der Justierung.

Für eine exakte photographische Photometrie ist vor allem auf Platten mit möglichst gleichmäßiger Schicht Wert zu legen. Dieser Forderung war im vorliegenden Falle schwer zu genügen, denn die Dicyaninbadeplatten, die hier verwendet wurden, können, da sie in kleinen Quantitäten gebadet werden, lange nicht so gleichmäßig sein, wie im Großbetrieb hergestellte Platten. Außerdem ist ihr Verhalten sehr vom Alter abhängig. Platten, die 10 Stunden alt sind, geben andere Schwärzungskurven als solche, die direkt nach der Sensibilisierung benutzt werden.

Es wurden zwei verschiedene Plattensorten verwendet, die wenig empfindlichen Reproduktionsplatten „Verax“ und „Eisenberger Extrarapid“-Platten, die sich schon früher als hervorragend geeignet für Sensibilisierung gezeigt hatten. Beide Sorten

1) H. Buisson e Ch. Fabry, *Compt. rend.* 156. S. 389. 1913.

2) Hrn. Prof. V. Henri möchte ich auch an dieser Stelle herzlich für die Überlassung des Instrumentes danken.

wurden mit Dicyanin A sensibilisiert und sofort verwendet. Entwickelt wurde mit Metolhydrochinon 1:5, 5 Minuten lang, bei 16° C.

Die beiden Plattensorten zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten, wie aus den Figg. 3 und 4 hervorgeht. Trägt man mit Hurter und Driffield¹⁾ als Abszissen die Logarithmen der Expositionszeiten, als Ordinaten die Schwärzungen auf, so erhält man eine S-förmige Kurve, die in ihrem mittleren Teile

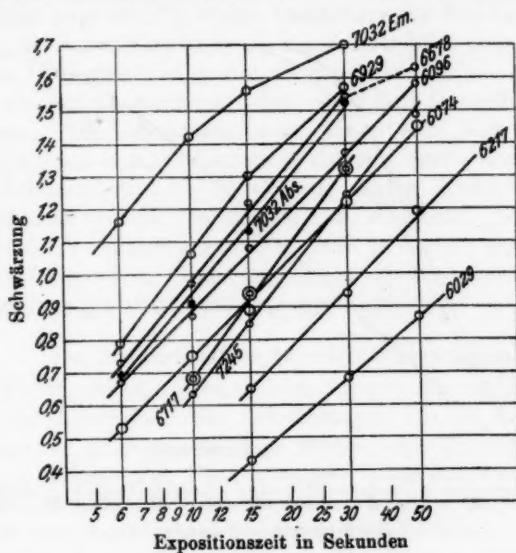


Fig. 3.

geradlinig verläuft. Dieses Stück der Plattencharakteristik entspricht der normalen Exposition.

In Fig. 3 ist diese Art der Darstellung gewählt. Die Werte beziehen sich auf eine Extrarapidplatte. Im Schwärzungsbereich von 0,4 bis etwa 1,5 sind die Schwärzungskurven mit guter Annäherung Gerade; oberhalb 1,5 beginnt das Gebiet der „Überlichtung“, die Steilheit der Kurven nimmt ab. Die Kurven der

1) F. Hurter u. V. C. Driffield, Journ. of the Soc. of Chem. Ind., May 1890.

Figur sind aus der großen Zahl der aufgenommenen Charakteristiken so ausgewählt, daß folgende Eigenschaften der Dicyaninplatten zu illustrieren sind. 1. Die Neigung der Geraden ist eine Funktion der Wellenlänge. 2. Verschiedene Intensitäten bei der gleichen Wellenlänge geben parallele Geraden.

Die erste Eigenschaft ist deutlich an den Kurven für die Linien 6074, 6717, 7245 zu erkennen, die zweite kommt bei den nahe zusammenliegenden Linien 6029, 6074 und 6096 zum

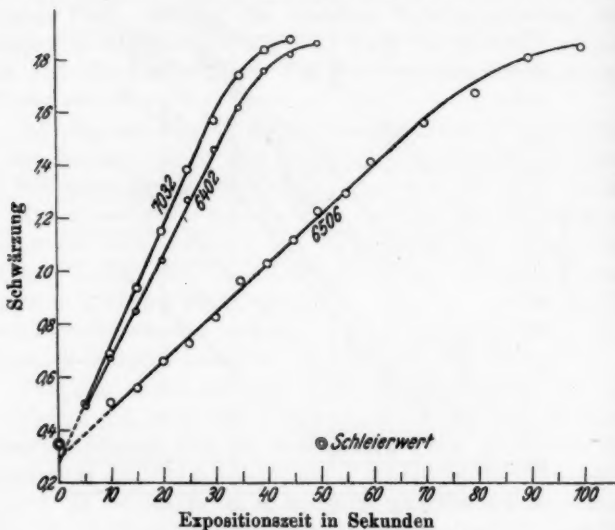


Fig. 4.

Ausdruck. Die Linie 7032 ist zweimal vertreten: die oberste Kurve gibt die Schwärzungen ohne Absorption, die Kurve durch die schwarzen Punkte die Werte mit Absorption an; auch hier sieht man, soweit die Kurven im normalen Gebiet liegen, den parallelen Verlauf.

Als man in der gleichen Weise die Charakteristiken der Veraxplatten darstellen wollte, war von einem geradlinigen Verlauf im $(S_1 \log t)$ -Diagramm keine Rede, erst bei Schwärzungen von etwa 1,5 an war ein Stück der Kurve geradlinig. Die Kurven waren bei kleineren Schwärzungen konvex gegen die

t -Achse, zeigten also den Charakter der „Unterexposition“, obgleich natürlich in Anbetracht der großen Schwärzungen von einer Unterexposition im eigentlichen Sinn nicht die Rede sein konnte.

Wegen dieses abnormen Verhaltens wurden alle diese Aufnahmen ursprünglich verworfen. Eine nähere Betrachtung zeigte jedoch, daß diese Platten eben ein anderes Schwärzungsgesetz befolgen, wie nachher auseinandergesetzt werden wird. Zunächst zeigt die Fig. 4 eine Darstellung für drei Linien, bei denen die Schwärzungskurve in engen Intervallen aufgenommen ist; als Ordinaten sind wieder die Schwärzungen, als Abszissen aber die Expositionszeiten selbst, nicht ihre Logarithmen aufgetragen. Die Schwärzungskurven lassen sich jetzt sehr befriedigend als Gerade darstellen, die alle durch einen Punkt der Ordinatenachse ($t = 0$) streben, dessen Schwärzungswert dem Schleierwert der Platten sehr nahe entspricht. Dieses Verhalten der Veraxplatten wurde an etwa 60 Kurven geprüft und bestätigt gefunden. Auf das diesen Platten entsprechende Schwärzungsgesetz kommen wir gleich zurück.

Die Auswertung der Schwärzungsmessungen.

Für die mit den Extrarapidplatten gewonnenen Aufnahmen war die Auswertung der Schwärzungen für die Intensitätsverhältnisse gegeben, da diese Platten den Charakter schon vielfach untersuchter Platten tragen. Entweder konnte man nach dem von Stark¹⁾ beschriebenen Verfahren vorgehen, oder das Schwarzschildsche Gesetz zu Hilfe ziehen.

Nach Stark läßt sich dem Gesetz von Hurter und Driffield²⁾ die Form geben

$$(1) \quad S = \log^{10} (k \cdot i^m \cdot t^n),$$

wo S die Schwärzung, i die Intensität, t die Belichtungszeit, k , m und n Konstanten sind. Das Gesetz gilt selbstverständlich nur für das Gebiet der normalen Belichtung. Die Exponenten m und n sind für große Intensitätsintervalle und stark verschiedene Expositionszeiten für eine bestimmte Wellenlänge konstant. Nach Stark sind die Exponenten abhängig von der

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 35. S. 461. 1911.

2) F. Hurter u. V. C. Driffield, a. a. O.

Wellenlänge, während Leimbach Konstanz für alle Wellenlängen findet. Für den Zeitexponenten n können wir aus der Neigung unserer Schwärzungskurven den Wert entnehmen und aus dem gesamten Beobachtungsmaterial (vgl. die Illustration an Fig. 3) schließen, daß er mit der Wellenlänge variiert. Die berechneten Werte schwanken von 0,8 für kleinere Wellenlängen bis 1,3 für größere.

Geben nun zwei Intensitäten i_1 und i_2 die Schwärzungen S_1 und S_2 , so folgt nach dem obigen Gesetz

$$(2) \quad \log \frac{i_1}{i_2} = \frac{S_1 - S_2}{m},$$

woraus man bei Kenntnis des Faktors m allein durch die Messung der beiden Schwärzungen das Intensitätsverhältnis bestimmen kann. Diesen Weg haben Stark und seine Schüler eingeschlagen und er ist einfach, wenn genügend konstantes Plattenmaterial zur Verfügung steht und die Entwicklung der Platten reproduzierbar ist.

Wenn man, wie im vorliegenden Fall durch genügende Variation der Expositionszeit einen großen Teil der Schwärzungskurve im normalen Gebiet aufgenommen hat, so läßt sich auch das Schwarzschild'sche Gesetz zur Bestimmung i_1/i_2 heranziehen. Erzeugen die beiden Intensitäten i_1 und i_2 in den Zeiten t_1 bzw. t_2 gleiche Schwärzungen, so gilt nach Schwarzschild¹⁾ die Beziehung

$$(3) \quad \frac{i_1}{i_2} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{\vartheta},$$

wo ϑ ein Exponent ist, der nach verschiedenen Beobachtern für verschiedene Platten zwischen 0,85 und 0,96 liegt. Eine Bestimmung von ϑ für die Dicyaninplatten konnte noch nicht durchgeführt werden, doch dürfte der Wert dem von Vegard²⁾ für Pinacyanolplatten von Wratten und Wainwright gefundenen gleichkommen. Er findet Werte zwischen 0,88 und 0,90, als Mittel 0,894. Da es bei den hier mitgeteilten Messungen weniger auf den genauen Absolutwert der Absorptionseigenschaft der einzelnen Linien, als auf die Vergleichbarkeit der

1) K. Schwarzschild, *Astroph. Journ.* 11. S. 89. 1910.

2) L. Vegard, *Ann. d. Phys.* 39. S. 111. 1912.

Linien untereinander ankommt, wird es erlaubt sein, bis eine endgültige Untersuchung der Dicyaninplatten durchgeführt ist, etwa den Wert 0,9 für ϑ anzunehmen. Dieser Wert liegt den unten mitgeteilten Resultaten zugrunde.

Bei einigen schwachen Linien war jedoch die Zeichnung der ganzen normalen Schwärzungskurve nicht möglich, da ein Teil der gemessenen Schwärzungen noch im Gebiet der Unterbelichtung lag. In diesem Falle berechnete man i_1/i_2 nach der Starkschen Methode. Der noch unbekannte Faktor m in Formel (2) ist durch die Wahl von ϑ ebenfalls festgelegt. Für gleiche Schwärzungen liefert nämlich Gleichung (1)

$$\frac{i_1}{i_2} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{n/m}.$$

Ein Vergleich mit Gleichung (3) zeigt also, daß $n/m = \vartheta$, also $m = n/\vartheta$ ist. n läßt sich aus der Neigung stärkerer Nachbarlinien ermitteln und durch den oben gewählten Wert von ϑ wird m also so bestimmt, daß auch die nach der Starkschen Methode ermittelten Intensitätsverhältnisse bzw. Absorptionsbeträge mit den übrigen Resultaten vergleichbar sind.

Das Schwärzungsgesetz der Veraxplatten muß, wie oben gezeigt wurde, ein anderes, wie das der Extrarapidplatten, sein. Da einige Untersuchungen über die Abhängigkeit der Absorption von der Stromstärke in der Absorptionsröhre nur mit diesen Platten angestellt wurden und die Experimente vorerst nicht wiederholt werden können, war es von Wichtigkeit einen Weg zu finden, aus den an diesen Platten gemessenen Schwärzungen richtige Schlüsse auf die Intensitätsverhältnisse zu ziehen.

Den oben mitgeteilten Eigenschaften der Veraxplatten werden wir durch folgenden Ansatz gerecht:

$$S = S_0 + f(i) \cdot t,$$

wo S_0 der Schleierwert der Platte ist. Der einfachste Ansatz für die Funktion $f(i)$, der zugleich auch dem Schwarzschildschen Gesetz genügt¹⁾, ist $a \cdot i^\vartheta$; dann ist

$$S - S_0 = a i^{1/\vartheta} \cdot t.$$

1) Ob dieses Gesetz für diese Platten Gültigkeit hat, muß natürlich erst geprüft werden.

Setzen wir die für den Schleierwert der Platte korrigierte Schwärzung $S - S_0 = \bar{S}$, so gilt für verschiedene Intensität und Schwärzung, aber gleiche Expositionszeit:

$$\left(\frac{\bar{S}_1}{\bar{S}_2}\right)^{\vartheta} = \frac{i_1}{i_2}.$$

Bezieht sich i_1 wieder auf die Intensität einer Linie ohne, i_2 auf die Intensität mit Absorption, so ergibt sich die relative Absorption als

$$\alpha = \frac{i_1 - i_2}{i_1} = \frac{\bar{S}_1^{\vartheta} - \bar{S}_2^{\vartheta}}{\bar{S}_1^{\vartheta}}$$

für Werte von ϑ nahe gleich 1 läßt sich also näherungsweise setzen

$$\alpha = \frac{S_1 - S_2}{S_1 - S_0} = \frac{dS}{S - S_0}.$$

Dieser Ausdruck, der sich aus den Schwärzungen leicht gewinnen läßt, ist ein brauchbares relatives Maß der Absorption. Daß ϑ in der Tat einen um 1 herumliegenden Wert besitzt, zeigt übrigens ein Vergleich von Messungen mit Verax- und Extrarapidplatten.

Das verschiedene Verhalten der Verax- und Extrarapidplatten geht noch aus folgenden Folgerungen der Schwärzungsgesetze eklatant hervor. Bei den Absorptionsversuchen vergleichen wir immer zwei Spaltbilder, deren Intensitätsverhältnis konstant ist. Ist wieder i_1 und i_2 im bisherigen Sinne gebraucht, so folgt für die Schwärzungsdifferenzen einer Linie aus dem logarithmischen Gesetz:

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= \log k i_1^m \cdot t^n \\ S_2 &= \log k i_2^m \cdot t^n \end{aligned} \right\} S_1 - S_2 = \log \left(\frac{i_1}{i_2} \right)^m = \text{konst.},$$

aus dem andern Gesetz

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= S_0 + a i_1^{1/\vartheta} \cdot t \\ S_2 &= S_0 + a i_2^{1/\vartheta} \cdot t \end{aligned} \right\} S_1 - S_2 = a (i_1^{1/\vartheta} - i_2^{1/\vartheta}) \cdot t = \text{Konst.} \cdot t,$$

zwei Folgerungen, die sich aus dem parallelen Verlauf im $(S_1 \log t)$ -Diagramm einerseits und aus der Änderung der Neigung der Geraden im $(S_1 t)$ -Diagramm andererseits ohne weiteres ergeben.

Die folgende Zusammenstellung soll die Änderung der Schwärzungsdifferenz mit der Zeit bei den Veraxplatten illustrieren.

Werte von $S_1 - S_2$.

| Expositionszeit | 6148 | 6168 | 6217 | 6266 | 6334 | 5881 | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| 6" | 0,48 | — | — | — | 0,36 | 0,11 | Extraplatte |
| 10 | 0,52 | — | — | 0,33 | 0,44 | 0,20 | |
| 15 | 0,49 | 0,20 | 0,10 | 0,33 | 0,44 | — | |
| 30 | 0,44 | 0,21 | 0,10 | 0,33 | 0,33 | 0,19 | |
| 50 | — | 0,25 | 0,13 | 0,35 | — | 0,21 | |
| 30" | 0,39 | 0,07 | — | 0,17 | 0,37 | — | Veraxplatte |
| 60 | 0,79 | 0,12 | 0,13 | 0,41 | 0,71 | 0,16 | |
| 120 | — | 0,24 | 0,15 | 0,69 | — | 0,27 | |
| 150 | — | 0,36 | 0,29 | — | — | 0,35 | |
| 180 | — | — | 0,29 | — | — | 0,38 | |

Die Ergebnisse der Messungen.

In der skizzierten Weise wurden verschiedene Aufnahmen photometriert. Alle diese Aufnahmen wurden mit Absorptionsströmen von etwa 1 Milliampere gemacht, da die Frage nach der Abhängigkeit der Absorption vom Erregungsstrom getrennt behandelt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die sich vorerst nur auf die starken Linien im Gebiete von 5400 bis 7245 erstrecken, niedergelegt.

Die Genauigkeit der angegebenen prozentischen Absorptionen ist keine hohe, da die Unkenntnis des Schwarzschildschen Exponenten ϑ und des Faktors m Fehler von 5 bis 10 Proz. bedingen können. Dennoch geben die Zahlen die Möglichkeit, das verschiedene Verhalten der Linien gut zu erfassen.

Die Termbezeichnung ist die nach Paschen¹⁾, mit dem Unterschied, daß die ersten s_1 -Terme nicht die Quantenzahl 1, sondern 2 erhalten haben, was mit dem Befund von Hertz²⁾ im Einklang ist. Von Wichtigkeit wäre eine exakte Angabe der Intensität gewesen, die man ebenfalls aus der Schwärzung der Linien hätte gewinnen können, wenn die Empfindlichkeitskurve der Platten bekannt wäre; meines Wissens existieren

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 60. S. 405. 1919.

2) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. 18. S. 313. 1923.

hierüber noch keine Untersuchungen. Da auch für die Messung mit einem Radiomikrometer die Intensitäten der Linien zu klein waren, mußten geschätzte Intensitäten, in einer Skala von 1 bis 100, beigesetzt werden.

Tabelle I.

| Intensität | Wellenlänge | Termbezeichnung | Absorption in % |
|------------|-------------|------------------|--------------------|
| 40 | 5400 | $2s_4 - 2p_1$ | keine Absorp. |
| 80 | 5852 | $2s_3 - 2p_1$ | 4 |
| 20 | 5881 | $2s_3 - 2p_2$ | 43 |
| 25 | 5944 | $2s_5 - 2p_4$ | 56 |
| 8 | 5975 | $2s_5 - 2p_3$ | 19 |
| 8 | 6029 | $2s_4 - 2p_2$ | 5 |
| 20 | 6074 | $2s_4 - 2p_3$ | 7 |
| 25 | 6096 | $2s_4 - 2p_4$ | 6 |
| 45 | 6143 | $2s_6 - 2p_6$ | 62 |
| 10 | 6163 | $2s_3 - 2p_3$ | 38 |
| 10 | 6217 | $2s_6 - 2p_7$ | 25 |
| 20 | 6266 | $2s_3 - 2p_6$ | 49 |
| 8 | 6304 | $2s_4 - 2p_6$ | 3 |
| 35 | 6334 | $2s_5 - 2p_8$ | 56 |
| 30 | 6382 | $2s_4 - 2p_7$ | 4 |
| 100 | 6402 | $2s_5 - 2p_9$ | 74 |
| 40 | 6506 | $2s_4 - 2p_8$ | 8 |
| 10 | 6532 | $2s_3 - 2p_7$ | 40 |
| 12 | 6598 | $2s_2 - 2p_2$ | 5 |
| 25 | 6678 | $2s_2 - 2p_4$ | 5 |
| 14 | 6717 | $2s_3 - 2p_5$ | 3 |
| 30 | 6929 | $2s_3 - 2p_8$ | 3 |
| 60 | 7032 | $2s_5 - 2p_{10}$ | 56 |
| 5 | 7173 | $2s_3 - 2p_8$ | 7 |
| 15 | 7245 | $2s_4 - 2p_{10}$ | 8 |
| 5 | 7438 | $2s_3 - 2p_{10}$ | 20 |

Wie man aus der Zusammenstellung ersieht, ist die Absorption der Linien sehr verschieden. Die Intensität der Linien ist nicht maßgebend. Die weitaus größte Absorption zeigt die Linie 6402, während die Linie 5852, die ihr an Intensität wohl wenig nachsteht, eine Absorption aufweist, die in die Grenzen der hier erreichten Meßgenauigkeit fällt.

Die scheinbare Unregelmäßigkeit verschwindet, wenn wir die Linien nach den für die Absorption maßgebenden Termen, den s -Termen anordnen. Der Übersichtlichkeit halber sind in

den folgenden Tabellen die Linien in dieser Art geordnet zusammengestellt.¹⁾

Bei dieser Ordnung der Linien läßt sich ein deutlicher Zusammenhang der Absorption mit den s -Termen erkennen. Während sämtliche Linien, die durch Kombination mit einem s_3 -Term entstehen, nur schwache oder keine Absorption zeigen, ist bei den Linien mit s_3 -Term die Absorption stärker; das gleiche Verhalten zeigen die s_4 - und s_5 -Terme. Mit Ausnahme der Linie 5975 zeigen die $s_5 p_i$ -Kombinationen die größten Absorptionsbeträge und unter diesen Linien tritt die Linie 6402 an erste Stelle.

 $s_3 p$ -Kombinationen

| Komb. | Int. | Wellenlänge | Abs. % |
|--------------|------|-------------|------------|
| $p_1 s_3$ | 80 | 5852 | 4 |
| $p_2 s_3$ | 12 | 6598 | 5 |
| $p_3 s_3$ | 5 | 6652 | keine Abs. |
| $p_4 s_3$ | 25 | 6678 | 5 |
| $p_5 s_3$ | 14 | 6717 | 3 |
| $p_6 s_3$ | 30 | 6929 | 3 |
| $p_7 s_3$ | 5 | 7024 | keine Abs. |
| $p_8 s_3$ | 5 | 7173 | 7 |
| $p_{10} s_3$ | — | 8082 | — |

 $s_3 p$ -Kombinationen

| Komb. | Int. | Wellenlänge | Abs. % |
|--------------|------|-------------|--------|
| $p_2 s_3$ | 10 | 6163 | 38 |
| $p_5 s_3$ | 20 | 6266 | 49 |
| $p_7 s_3$ | 10 | 6532 | 40 |
| $p_{10} s_3$ | 5 | 7438 | 20 |

 $s_4 p$ -Kombinationen

| Komb. | Int. | Wellenlänge | Abs. % |
|--------------|------|-------------|------------|
| $p_1 s_4$ | 40 | 5400 | 0 |
| $p_2 s_4$ | 8 | 6029 | 5 |
| $p_3 s_4$ | 20 | 6074 | 7 |
| $p_4 s_4$ | 25 | 6096 | 6 |
| $p_5 s_4$ | 5 | 6128 | keine Abs. |
| $p_6 s_4$ | 8 | 6304 | 3 |
| $p_7 s_4$ | 30 | 6382 | 4 |
| $p_8 s_4$ | 40 | 6506 | 8 |
| $p_{10} s_4$ | 15 | 7245 | 8 |

 $s_5 p$ -Kombinationen

| Komb. | Int. | Wellenlänge | Abs. % |
|--------------|------|-------------|--------|
| $p_2 s_5$ | 20 | 5881 | 43 |
| $p_4 s_5$ | 25 | 5944 | 56 |
| $p_5 s_5$ | 8 | 5975 | 19 |
| $p_6 s_5$ | 45 | 6143 | 62 |
| $p_7 s_5$ | 10 | 6217 | 25 |
| $p_8 s_5$ | 35 | 6334 | 56 |
| $p_9 s_5$ | 100 | 6402 | 74 |
| $p_{10} s_5$ | 60 | 7032 | 56 |

1) In dieser Übersicht sind alle bekannten Kombinationen zusammengestellt; die Angaben für 6652, 7024 und 6128 sind einer Aufnahme mit schmalen Spalt und längerer Expositionszeit entnommen, auf der mit freiem Auge „keine Absorption“ beobachtet werden konnte.

Innerhalb der einzelnen Gruppen der s_3p und s_5p -Kombinationen scheint für die Stärke der Absorption die Intensität maßgebend zu sein. Bei den s_3p -Kombinationen tritt dies deutlich hervor, bei den s_5p -Linien scheint die Schätzung der Intensitäten die Ordnung zu stören; immerhin ist zu entnehmen, daß für die stärkste Linie 6402 der Absorptionsbetrag rund 75 Proz., für mittlere Intensitäten rund 50 Proz., für schwache rund 20 Proz. beträgt, wobei ein Gang mit der Intensität unverkennbar ist.

Nehmen wir für die Erklärung einer starken Absorption eine größere Lebensdauer für den absorbierenden Zustand des Atoms an, so wäre der Schluß der, daß die s_3 - und s_4 -Terme kurzlebigen, die s_5 - und s_6 -Terme langlebigen Zuständen entsprechen.

Die Abhängigkeit der Absorption von der Stromstärke im Absorptionsrohr.

Bei gesteigertem Strom im Absorptionsrohr steigt die Absorption bedeutend an. Um die Art der Abhängigkeit der Absorption von der Stromstärke im Absorptionsrohr festzustellen, wurden Aufnahmen bei Strömen in A von etwa 0,11 bis 3,0 Milliampere gemacht. Aus den Schwärzungsunterschieden können wir, da Veraxplatten für diese Aufnahmen verwendet wurden, am besten ein Bild für den Anstieg der Absorption mit wachsendem Strome erhalten, wenn wir als Abszissen die Stromstärke, als Ordinaten die Werte $S_1 - S_2/S_1$ einführen, wo S_1 wieder die Schwärzung der ungeschwächten, S_2 die der durch Absorption geschwächten Linie ist. Auf diese Weise erhält man Kurven, wie sie in Fig. 5 für die Linien 6402, 6334 und 7032 gezeichnet sind.

Der Verlauf dieser Kurven ist ganz ähnlich, wie bei den von Paschen für He 10830 und 20852 mitgeteilten Kurven: erst ein ziemlich steiler Anstieg, nachher sättigungsartiger Verlauf. Über den wahren Wert der Absorption von 6402 bei 3 Milliampere können wir uns orientieren, wenn wir den für 1 Milliampere früher bestimmten Wert von 74 Proz. heranziehen, dem in dieser Kurve ein Wert von 88 Proz. für $S_1 - S_2/S_1$ entspricht. Die Absorption bei 3 Milliampere wird also etwa $98 \cdot \frac{74}{88} = 82$ Proz. entsprechen. Die Absorption der Linie 6402

erreicht also Beträge die der von He 10830 gleichkommen. Für einen vollen Vergleich fehlt bei Neon allerdings noch die Abhängigkeit der Absorption vom Druck in A und E .

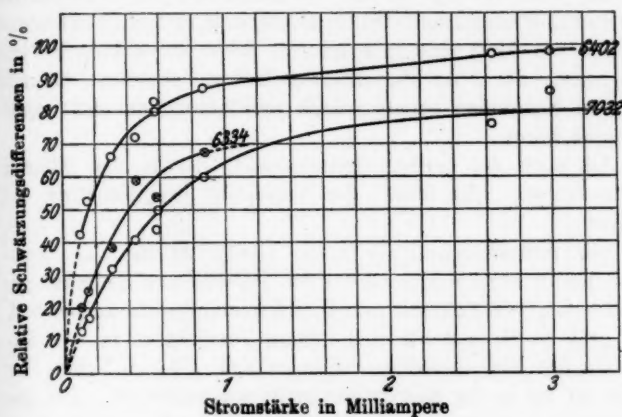


Fig. 5.

Bei den Messungen mit der obenerwähnten Nikolanordnung konnte konstatiert werden, daß der Betrag der Absorption sich auch ändert, wenn der Strom in der Emissionsröhre variiert wurde, doch wurden diese Verhältnisse nicht weiter verfolgt.

Der Einfluß von Verunreinigungen.

Bei der Absorption in Helium beobachtete Paschen, daß nur Helium von größter Reinheit die hohen Beträge der Absorption ergibt und daß die Resonanzstrahlung bei geringen Verunreinigungen bedeutend sank.

Daß auch bei Neon der Zusatz von Fremdgasen im gleichen Sinne wirkt, konnte mit dem 15 cm-Rohr beobachtet werden. Durch Unvorsichtigkeit war beim Auspumpen der Apparatur eine winzige Menge Kohlenstaub aus dem Kokosnußkohlerohr in die Absorptionsröhre gelangt, der zu Anfang die Versuche nicht störte. Man erhielt hohe Beträge der Absorption. Dieser Kohlenstaub gab nun langsam Gas ab, so daß man nach drei Tagen schon eine Spur von H_2 und H sehen konnte. Die Absorption nahm kontinuierlich ab.

Nach fünf Tagen konnte man schon ein Auftreten von bläulichen Schichten beobachten und obgleich alle Neonlinien sehr stark vorhanden waren, war okular bei gewöhnlicher Beobachtung keine Absorption mehr wahrzunehmen. Bei interferometrischer Beobachtung jedoch zeigte sich in den Interferenzstreifen von 6402 eine sehr schmale Absorptionslinie, die bei Wegnahme der Absorptionsröhre sofort verschwand. An den anderen Neonlinien konnte jedoch eine Absorption nicht mehr bemerkt werden.

Ob auch der geringe Heliumzusatz, der in den Röhren vorhanden war, die Stärke der Absorption beeinträchtigt, ist fraglich.

Die *Intensitätsverteilung* in den Linien ist bei der Emissions- und Absorptionslampe bei den angewandten Bedingungen verschieden, wie sich mit dem Interferometer leicht zeigen ließ. Die größere Stromdichte und höhere Temperatur in der Kapillaren der Emissionsröhre bedingen eine größere Breite der Linie als sie in der Absorptionslampe vorhanden ist. Bei genügend großer Dispersion und Auflösungskraft kommt diese Verschiedenheit der Linien in der Absorption zum Ausdruck. Die Emissionslinie erscheint nicht mehr, wie bei den einfachen Experimenten, als ganzes geschwächt, vielmehr läßt sich jetzt die Änderung der Absorption in der Linie selbst verfolgen. Die Mitte der Linie zeigt eine bedeutend stärkere Absorption als die Ränder, man bekommt ein Bild, wie man es von den Linien mit Selbstumkehr kennt. Die Fig. 6 (Taf II) zeigt die Erscheinung an der Linie 6402. Die beiden Aufnahmen sind mit und ohne Absorptionsrohr aufgenommen und gleichlang belichtet. Das Absorptionsrohr war quer gestellt, die effektive Schichtdicke war etwa 15 mm. Der Abstand der Etalonplatten betrug 21 mm. Die gleiche Erscheinung zeigen die Linien 6143 und 7032, nur schwächer. Bei 10 cm Schichtdicke kann man auch bei den anderen Linien diese „Selbstumkehr“ beobachten. Die Erscheinung war dann so:

5944 und 6266 zeigen sehr schmale Absorption,

6143, 6334, 7032 zeigen breite Absorption,

6402 zeigt außerordentlich breite Absorption.

Diese Beobachtungen sind bei einem Strom in A von etwa 1 Milliampere gemacht.

Die eben beschriebenen Erscheinungen lassen sich an jeder käuflichen Neonröhre demonstrieren, wenn man die Anordnung wie in Fig. 7 trifft. Im Glimmlicht des weiteren Teils der Röhre wird mit einem Hohlspiegel das Bild der Kapillaren entworfen und mit einer Linse auf dem Spalt des Spektroskops entworfen, das mit einer leistungs-fähigen Interferenzanordnung (Lummerplatte oder Perot-Fabry-Etalon)

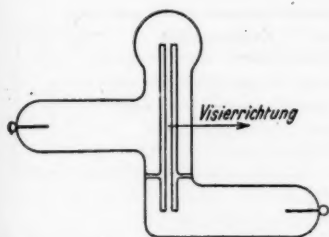


Fig. 8.

ausgerüstet ist. Man beobachtet dann leicht das Bild der Fig. 6.

Eine andere Form der Spektralröhren von Götze (Fig. 8) liefert die Absorptionerscheinung direkt, da hier das Licht der Kapillaren das Glimmlicht des weiteren Rohres zu durchsetzen hat. Obgleich hier die Schichtdicke nur etwa 5 mm beträgt, ist die Absorption so stark, daß das Interferenzbild der Linie 6402 vollkommen dem einer Doppellinie gleicht.

Beobachtet man mit einer Neonröhre in gerader Durchsicht, so sind sehr viele Linien umgekehrt, wie schon an anderem Orte¹⁾ mitgeteilt wurde.

Die Linie 6402 Å.-E. tritt nach Intensität und Absorption an erste Stelle, wie oben mehrfach hervorgehoben wurde. Sie ist der Heliumlinie 10830 Å.-E. in ihrem Absorptionsverhalten gleichzusetzen. Deshalb lag auch der Gedanke nahe, bei 6402 nach Resonanzstrahlung zu suchen. Die mit den Absorptions-

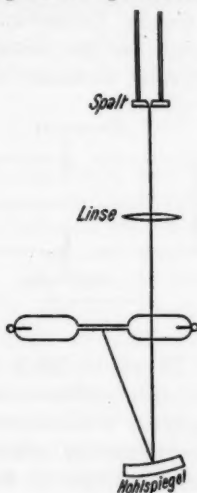


Fig. 7.

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 51. S. 117. 1916.

röhren angestellten Experimente führten bis jetzt noch zu keinem Ergebnis.

Es wurde oben die Ansicht ausgesprochen, daß Absorptionsexperimente in schwach angeregten Gasen Aufschluß geben könnten, ob ein angeregter Zustand lang- oder kurzlebig sei. In diesem Zusammenhang mag noch ein Versuch erwähnt werden, der bei weiterem Ausbau die Lebensdauer langlebiger angeregter Zustände zu bestimmen gestatten dürfte.

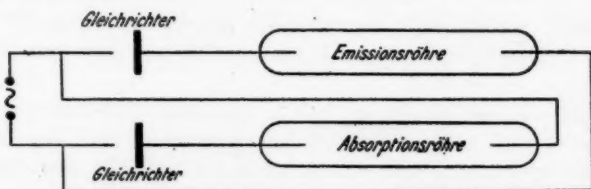


Fig. 9.

Es wurde durch die in Fig. 9 gezeichnete Schaltung der Gleichrichterröhren erreicht, daß die eine Halbwelle des transformierten Wechselstromes die Emissionsröhre, die andere die Absorptionsröhre betrieb. Da jetzt das Licht der Röhre *E* die Absorptionsröhre in deren Dunkelperiode durchsetzte und die angeregten Zustände, besonders auch die stark absorbierenden s_g -Zustände in $\frac{1}{100}$ Sek. abgeklungen waren, konnte keine Absorption beobachtet werden. Wäre die Lebensdauer dieser Zustände genügend groß, so müßte durch Anwendung elektrischer Schwingungen von einer bestimmten Frequenz an wieder Absorption beobachtet werden können.

Die Mittel für den bei der Untersuchung verwendeten großen Spektrographen hat die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle dem Kuratorium der Stiftung herzlich danken.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität,
September 1924.

(Eingegangen 18. September 1924.)

3. Die ersten Funkenspektren von Zink und Cadmium; von G. v. Salis.

(Hierzu Tafel III.)

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Prof. Paschen, der ihr auch bei ihrem Fortgang wertvolle Unterstützung angedeihen ließ. Anfänge einer serien-theoretischen Deutung der zu untersuchenden Funkenspektren enthält Paschen-Götzes „Seriengesetze der Linienpektren“. Weitere Glieder waren im Luftfunken nicht ausgebildet, obgleich dieser bei Zink wie bei Cadmium großen Reichtum an Funkenlinien aufweist. Bekannt war das verstärkte Auftreten der Funkenlinien im negativen Glimmlicht. Eine in bezug auf Lichtstärke der Spektren günstige Form des Glimmlichtes war das in einer Hohlkathode sich ausbildende, wie es von Herrn Prof. Paschen zur Untersuchung der Funkenspektren des Aluminiums¹⁾ herangezogen wurde.

Das experimentelle Ziel vorliegender Arbeit war die Ausbildung einer Entladungsröhre, in welcher der Dampf des zu untersuchenden Metalles selbst den Träger der Entladung bildete. Dies wurde erreicht, und es zeigte sich in der dabei verwendeten Hohlkathode dasselbe Phänomen, wie es von Herrn Prof. Paschen²⁾ beschrieben wurde. Die Linien leuchten um so intensiver und der Leuchtprozeß ist um so ruhiger, je reiner das Metall ist. Von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin waren die Metalle in der gewünschten Reinheit erhältlich. Weiter wurde darauf hingearbeitet, bei möglichst langer Brenndauer den Metallverbrauch auf ein kleinstes zu beschränken; es gelang dies, indem die bis dahin auf beiden Seiten offene Hohlkathode als geschlossener Behälter ausgebildet wurde, aus welchem das Metall durch eine enge Spalt-

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142ff. 1923.

2) F. Paschen, a. a. O.

öffnung heraus, verdampfte. Das a. a. O. beschriebene Leuchtphänomen blieb auch im Innern des Behälters noch erhalten. Herrn Dr. H. Schüler gelang es im weiteren Verlauf der Untersuchung, der Austrittsöffnung eine solche Form zu geben, daß das Leuchten noch intensiver wurde — die ersten Glieder der Serien zeigten dabei eine Glanzfarbe —, selbst aber eine Modifikation erfuhr, worüber er in einer demnächst erscheinenden Arbeit über Starkeffekte an Zink- und Cadmiumlinien berichten wird. Weiter erreichte er, daß Bogen- und Funkenlinien nunmehr an räumlich getrennten Orten leuchteten, was auf den beigegebenen Cd-Spektrogrammen zum Ausdruck kommt.

In der nach diesen Gesichtspunkten in der Werkstätte des Tübinger physikalischen Institutes hergestellten Röhre wurden noch andere Metalle verdampft und deren Funken- wie Bogenspektren sehr schön ausgebildet erhalten, so die von Pb und Ca. Es mag noch erwähnt werden, daß auf diese Weise auch Metaldämpfe als Hilfsgase herangezogen werden können um das zu verhindern, was Herr Prof. Paschen mit Hilfe des He beim Al erreicht hat. Es kann die Ausbildung höherer Ionisierungsstufen unterdrückt werden, und sich dadurch ein kompliziertes Spektrum vereinfachen, durch Beigabe eines Metaldampfes, dessen Anregungsspannung einen bestimmten Betrag hat. So war in der Zinkdampf-atmosphäre das 1. Funkenspektrum von Al nicht ausgebildet.

Die photographischen Aufnahmen wurden mit Hilfe eines großen Quarzprismenapparates von A. Hilger, eines etwas größeren von Schmidt und Haensch und eines Konkavgitters von 1 m Krümmungsradius gewonnen. Zur Ausmessung dienten die Gitterspektrogramme; es sei denn, daß Tabelle I und IV ausdrücklich bemerken, daß die betreffende Linie auf dem Prismenspektrogramm gemessen wurde.

Die Tabellen I und IV enthalten einmal alle Linien, welche zur Aufstellung der Termtabellen von Zink und Cadmium geführt haben und weiter solche Linien, die in der Literatur nicht verzeichnet sind, wohl aber nach der eingangs erwähnten Unterscheidung Funkencharakter tragen. Sie sind aller Wahrscheinlichkeit nach dem Zink bzw. Cadmium zuzuschreiben, da irgendwelche Verunreinigungen, wie Fe, Pb, Tl, stets Bogen-

charakter zeigten, wenngleich die Linien selbst vom ionisierten Zustand des Atoms herrührten. Einzig die Na-D-Linien machen eine Ausnahme; auf den Cd-Aufnahmen tragen sie Funkencharakter, auf den Zinkaufnahmen ausgesprochen Bogencharakter.

Da die Platten im roten und grünen Teil des Spektrums mit verschiedenen Sensibilisatoren farbenempfindlich gemacht wurden, können die Intensitätsangaben nur in kleinem Bereich miteinander verglichen werden. Sie beruhen in allen Teilen nur auf roher Schätzung.

Tabelle I.

Das erste Funkenspektrum Zn II des Zinks.

Wellenlängen nach internationalen Einheiten (gegen Neon und gegen die auf internationales System umgerechneten Wellenlängen von Zn I nach Paschen-Götze gemessen).

| Int. | λ_{Luft} | ν | Komb. | Bemerkungen |
|------|-------------------------|----------|---------------|-------------|
| 6 | 7757,97 | 12886,43 | $5p_1 - 6s$ | |
| 10 | 7732,63 | 12928,66 | $5s - 5p_2$ | |
| 5 | 7613,02 | 13131,78 | $5p_2 - 6s$ | |
| 15 | 7588,61 | 13174,02 | $5s - 5p_1$ | |
| 20 | 7478,77 | 13367,50 | $4p_1 - 3d_1$ | |
| 0 | 6842,32 | 14610,91 | $5d_1 - 6f_2$ | |
| 8 | 6831,21 | 14634,67 | $5d_2 - 6f_2$ | |
| 9 | 6825,87 | 14646,11 | $5d_1 - 6f_1$ | |
| 15 | 6482,98 | 15420,75 | $4f - 6f'$ | |
| 12 | 6214,65 | 16086,56 | $4p_1 - 3d_2$ | |
| 10 | 6111,56 | 16357,91 | $5p_1 - 5d_2$ | |
| 20 | 6102,54 | 16382,11 | $5p_1 - 5d_1$ | |
| 15 | 6021,26 | 16603,24 | $5p_2 - 5d_2$ | |
| 20 | 5894,43 | 16960,48 | $4p_2 - 3d_2$ | |
| 2 | 5586,22 | 17896,23 | $5d_1 - 7f_1$ | |
| 0 | 5585,21 | 17899,46 | $5d_1 - 7f_2$ | |
| 1 | 5577,82 | 17923,21 | $5d_2 - 7f_2$ | |
| 3 | 5357,59 | 18659,92 | $4f - 7f'$ | |
| 30 | 4923,98 | 20303,12 | $4d_1 - 4f$ | |
| 25 | 4911,63 | 20354,16 | $4d_2 - 4f$ | |
| 7 | 4119,38 | 24268,66 | $5p_1 - 7s$ | |
| 5 | 4078,14 | 24514,07 | $5p_2 - 7s$ | |
| 6 | 3842,26 | 26018,97 | $5p_1 - 6d_2$ | |
| 15 | 3840,34 | 26031,98 | $5p_1 - 6d_1$ | |
| 10 | 3806,39 | 26264,16 | $5p_2 - 6d_2$ | |
| 7 | 3305,96 | 30239,71 | $4d_1 - 5f_1$ | |
| 1 | 3304,80 | 30250,32 | $4d_1 - 5f_2$ | |
| 6 | 3299,39 | 30299,91 | $4d_2 - 5f_2$ | |
| 3 | 3276,55 | 30511,15 | $5p_2 - 8s$ | |
| 3 | 3197,02 | 31270,13 | $5p_1 - 7d_2$ | |
| 6 | 3196,29 | 31277,27 | $5p_1 - 7d_1$ | |

Tabelle I (Fortsetzung).

| Int. | λ_{Luft} | ν | Komb. | Bemerkungen |
|------|-------------------------|----------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 3178,54 | 31451,89 | $5s - 6p_2$ | |
| 5 | 3172,18 | 31515,03 | $5p_2 - 7d_2$ | |
| 2 | 3171,40 | 31522,77 | $5s - 6p_1$ | |
| 1 | 2956,65 | 33812,23 | $5p_1 - 9s$ | |
| 0,5 | 2935,36 | 34057,40 | $5p_2 - 9s$ | |
| 0 | 2902,64 | 34441,31 | $5p_1 - 8d_2$ | |
| 3 | 2902,26 | 34445,82 | $5p_1 - 8d_1$ | |
| 2 | 2882,15 | 34686,21 | $5p_2 - 8d_2$ | |
| 1 | 2804,69 | 35644,14 | $4d_1 - 6f_2$ | |
| 1,5 | 2782,83 | 35924,05 | $3d_2 - 5p_2$ | |
| 0 | 2763,88 | 36170,42 | $3d_2 - 5p_1$ | |
| 1 | 2758,86 | 36236,22 | | |
| 0 | 2740,97 | 36472,66 | | |
| 1 | 2738,43 | 36506,48 | $5p_1 - 9d_1$ | |
| 0 | 2720,41 | 36748,35 | $5p_2 - 9d_2$ | Quarzprismenapparat |
| 0 | 2709,59 | 36895,06 | | |
| 1 | 2682,84 | 37262,82 | | |
| 0 | 2589,97 | 38599,01 | | |
| 1 | 2575,60 | 38814,30 | | |
| 2 | 2570,72 | 38887,96 | $3d_1 - 5p_1$ | |
| 2 | 2564,45 | 38983,02 | $4d_2 - 7f_2$ | |
| 8 | 2557,94 | 39082,20 | $4p_1 - 5s$ | |
| 0 | 2552,85 | 39160,09 | | |
| 7 | 2502,02 | 39955,73 | $4p_2 - 5s$ | |
| 1 | 2484,63 | 40235,29 | $5s - 7p_1$ | Quarzprismenapparat |
| 1 | 2435,53 | 41046,35 | $4d_1 - 8f$ | Quarzprismenapparat |
| 0 | 2432,48 | 41097,80 | $4d_2 - 8f$ | Quarzprismenapparat |
| | 2102,88 | 47553,83 | $4p_1 - 4d_2$ | λ_{vac} nach F. A. Saunders, Astrophys. Journ. 43. S. 239. 1917. |
| | 2100,53 | 47607,03 | $4p_1 - 4d_1$ | |
| | 2064,27 | 48427,79 | $4p_2 - 4d_2$ | |
| | 2062,57 | 48483,21 | $4s - 4p_2$ | |
| | 2026,19 | 49353,71 | $4s - 4p_1$ | |

Die $(m d_1)$ -Folge konnte durch die Ritzsche Formel dargestellt werden

$$(m d_1) = \frac{4 N_{\text{Zn}}}{[m + d_1 + \delta_1 (m d_1)]^2}$$

$$N_{\text{Zn}} = 109\,736,20$$

$$d_1 = 0,053273$$

$$\delta_1 = -0,503672 \cdot 10^{-6}$$

Die Abweichungen der beobachteten Termwerte von den nach dieser Formel berechneten sind die folgenden:

| $m =$ | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------|
| $(m d_1)_{\text{beob.}} - (m d_1)_{\text{ber.}}$ | + 1,03 | - 0,48 | - 0,21 | + 0,09 | 0,00 |

Damit war die Grenze $5 p_1$ festgelegt und auf Grund der in Tabelle III zusammengestellten Serien alle übrigen Termwerte.

Tabelle II.

Termwerte von Zn II.

| m | n | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------------|----------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| $(m\ s)$ | n_1 | | 144890,23 | 56454,42 | 30393,87 | 19011,64 | 13014,23 | 9468,07 |
| $(m\ p_1)$ | $n_{2,2}$ | | 95536,52 | 43280,30 | 24931,55 | 16219,03 | | |
| | $\Delta_{2,1}$ | | 873,53 | 245,08 | 70,88 | | | |
| $(m\ p_2)$ | $n_{2,1}$ | | 96410,05 | 43525,38 | 25002,43 | | | |
| $(3d_1)$ | $3_{3,3}$ | 82169,02 | | | | | | |
| | $\Delta_{3,2}$ | -2719,06 | | | | | | |
| $(3d_2)$ | $3_{3,2}$ | 79449,96 | | | | | | |
| $(m\ d_1)$ | $n_{3,3}$ | | 47931,42 | 26898,19 | 17248,32 | 12003,03 | 8834,48 | 6773,82 |
| | $\Delta_{3,2}$ | | 50,78 | 24,20 | 13,01 | 7,14 | 4,51 | |
| $(m\ d_2)$ | $n_{3,2}$ | | 47982,20 | 26922,39 | 17261,33 | 12010,17 | 8838,99 | (6777,03) |
| $(m\ f_1)$ | $n_{4,4}$ | | 27628,04 | 17691,71 | 12252,08 | 9001,96 | 6885,07 | |
| | $\Delta_{4,3}$ | | | -10,61 | 35,20 | -2,78 | | |
| $(m\ f_2)$ | $n_{4,3}$ | | | 17681,10 | 12287,28 | 8999,18 | | |
| $(m\ f')$ | n_5 | | | — | 12207,29 | 8968,12 | | |
| p (vgl. Tab. VII) = 2 | | 48772,04 | 27434,38 | 17557,92 | 12193,00 | 8968,12 | 6859,60 | 5419,12 |

Tabelle III.

Die Serien von Zn II.

II. N.-S. $4p_i - m s$ $4p_1 = 95536,52$ $4p_2 = 96410,05$ $\Delta 4p_i = 873,53$

| | |
|-------------|----------|
| $m =$ | 5 |
| λ_L | 2557,94 |
| $p_1 \nu$ | 39082,20 |
| $m s$ | 56454,32 |
| λ_L | 2502,02 |
| $p_2 \nu$ | 39955,73 |
| $m s$ | 56454,32 |

II. N.-S. $5p_i - m s$ $5p_1 = 43280,30$ $5p_2 = 43525,38$ $\Delta 5p_i = 245,08$

| | | | | |
|-------------|----------|----------|-----------------------------------------|----------|
| $m =$ | 6 | 7 | 8 | 9 |
| λ_L | 7757,97 | 4119,38 | (bei λ_L 3303,08) ¹⁾ | 2956,65 |
| $p_1 \nu$ | 12886,43 | 24268,66 | 30266,07 | 33812,23 |
| $m s$ | 30393,87 | 19011,64 | 13014,23 | 9468,07 |
| λ_L | 7613,02 | 4078,14 | 3276,55 | 2935,36 |
| $p_2 \nu$ | 13131,78 | 24514,07 | 30511,15 | 34057,40 |
| $m s$ | 30393,60 | 19011,31 | 13014,23 | 9467,98 |

H.-S. $4s - m p_i$ $4s = 14489 a_{23}$

| | |
|-----------------|----------|
| $m =$ | 4 |
| λ_{vac} | 2026,19 |
| ν | 49353,71 |
| $m p_1$ | 95536,52 |
| λ_{vac} | 2062,57 |
| ν | 48483,21 |
| $m p_2$ | 96407,02 |
| $\Delta 4p_i$ | 870,50 |

H.-S. $5s - m p_i$ $5s = 56454,32$

| | | | |
|----------------|----------|----------|----------|
| $m =$ | 5 | 6 | 7 |
| λ_L | 7588,61 | 3171,40 | 2484,63 |
| ν | 13174,02 | 31522,77 | 40235,29 |
| $m p_1$ | 43280,30 | 24931,55 | 16219,03 |
| λ_L | 7732,63 | 3178,54 | |
| ν | 12928,66 | 31451,89 | |
| $m p_2$ | 43525,66 | 25002,43 | |
| $\Delta m p_i$ | 245,36 | 70,88 | |

1) Durch Zn-Linie 3302,89 verdeckt.

I. N.-S. $4p_i - m d_j$ $4p_1 = 95536,52$ $4p_2 = 96410,05$ $\Delta 4p_i = 873,53$

| | |
|-----------------|----------------|
| $m =$ | 4 |
| λ_{vac} | 2100,53 |
| $p_1 \nu$ | 47607,03 |
| $m d_1$ | 47929,49 |
| λ_{vac} | 2102,88 |
| $p_1 \nu$ | 47553,83 |
| $m d_2$ | 47982,69 |
| λ_{vac} | 2064,93 |
| $p_2 \nu$ | 48427,79 |
| $m d_2$ | 47982,26 |
| | $\Delta 4 d_j$ |

I. N.-S. $5p_i - m d_j$ $5p_1 = 43280,30$ $5p_2 = 43525,38$ $\Delta 5p_i = 245,08$

| | | | | | |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $m =$ | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| λ_L | 6102,54 | 3840,34 | 3196,29 | 2902,26 | 2738,43 |
| $p_1 \nu$ | 16382,11 | 26031,98 | 31277,27 | 34445,82 | 36506,48 |
| $m d_1$ | 26898,19 | 17248,32 | 12003,03 | 8834,48 | 6773,82 |
| λ_L | 6111,56 | 3842,26 | 3197,02 | 2902,64 | |
| $p_1 \nu$ | 16357,91 | 26018,97 | 31270,13 | 34441,31 | |
| $m d_2$ | 26922,39 | 17261,33 | 12010,17 | 8838,99 | |
| λ_L | 6021,26 | 3806,39 | 3172,18 | 2882,15 | 2720,41 |
| $p_2 \nu$ | 16603,24 | 26264,16 | 31515,03 | 34686,21 | 36748,35 |
| $m d_3$ | 26922,14 | 17261,22 | 12010,35 | 8839,17 | 6777,03 |
| $\Delta m d_j$ | 24,20 | 13,01 | 7,14 | 4,51 | |

B.-S. $4d_i - m f_j$ $4d_1 = 47931,42$ $4d_2 = 47982,20$ $\Delta 4d_i = 50,78$

| | | | | | |
|----------------|----------|----------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------|
| $m =$ | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| λ_L | 4923,98 | 3305,96 | (ber. λ_L 2801,92) ¹⁾ | (ber. λ_L 2567,98) ³⁾ | 2435,53 |
| $d_1 \nu$ | 20303,12 | 30239,71 | 35679,34 | 38929,46 | 41046,35 |
| $m f_1$ | 27628,30 | 17691,71 | 12252,08 | 9001,96 | 6885,07 |
| λ_L | | 3304,80 | 2804,69 | (ber. λ_L 2567,80) ³⁾ | |
| $d_1 \nu$ | | 30250,32 | 35644,14 | 38932,24 | |
| $m f_2$ | | 17681,10 | 12287,28 | 8999,18 | |
| λ_L | 4911,63 | 3299,39 | (ber. λ_L 2800,70) ²⁾ | 2564,45 | 2432,48 |
| $d_2 \nu$ | 20354,16 | 30299,91 | 35694,92 | 38983,02 | 41097,80 |
| $m f_3$ | 27628,04 | 17682,29 | 12287,28 | 8999,18 | 6884,40 |
| $\Delta m f_j$ | 0 | -10,61 | | | 0 |

1) Durch Pb-Linie 2801,99 verdeckt.

2) Durch Zn-Linie 2800,80 verdeckt.

3) Durch Zn-Linie 2567,90 verdeckt. Vorhandensein dieser Kombination deuten Starkeffekte an, welche dasselbe Aussehen haben wie die an 2564,45; einer Aufnahme von Hrn. Dr. Schüler entnommen.

| | | | | |
|-------|----------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| B.-S. | $5d_i - m f_i$ | $5d_1 = 26898,19$ | $5d_2 = 26922,39$ | $\Delta m d_i = 24,20$ |
| | $m =$ | 6 | 7 | |
| | λ_L | 6825,87 | 5586,22 | |
| d_1 | ν | 14646,11 | 17896,23 | |
| | $m f_1$ | 12252,08 | 9001,96 | |
| | λ_L | 6842,32 | 5585,21 | |
| d_1 | ν | 14610,91 | 17899,46 | |
| | $m f_2$ | 12287,28 | 8998,73 | |
| | λ_L | 6831,21 | 5577,82 | |
| d_2 | ν | 14634,67 | 17923,21 | |
| | $m f_2$ | 12287,72 | 8999,18 | |
| | $\Delta m f_i$ | + 35,20 | - 2,78 | |

| | | |
|----------|-------------|-----------------|
| U. B.-S. | $4f - m f'$ | $4f = 27628,04$ |
| | $m =$ | 6 |
| | λ_L | 6482,98 |
| | ν | 15420,75 |
| | $m f'$ | 12207,29 |
| | | 8968,12 |

Kombinationen:

| | | | | |
|-------|-----------------|-------------------|---------------|-------------------|
| | $4p_i - 3d_j$ | $4p_1 = 95536,52$ | $3d_j - 5p_i$ | $3d_1 = 82169,02$ |
| | | $4p_2 = 96410,05$ | | $3d_2 = 79449,96$ |
| | λ_L | 7478,77 | λ_L | 2570,72 |
| p_1 | ν | 13367,50 | d_1 | ν 38887,96 |
| | $3d_1$ | 82169,02 | | $5p_1$ 43281,06 |
| | λ_L | 6214,65 | λ_L | 2763,88 |
| p_1 | ν | 16086,56 | d_2 | ν 36170,42 |
| | $3d_2$ | 79449,96 | | $5p_1$ 43279,54 |
| | λ_L | 5894,43 | λ_L | 2782,83 |
| p_2 | ν | 16960,48 | d_2 | ν 35924,05 |
| | $3d_2$ | 79449,57 | | $5p_2$ 43525,91 |
| | $\Delta 3d_j =$ | - 2719,06 | | |

Der Term $3d_j$ gehört nicht zur $(m d_j)$ -Folge. Er nimmt eine gesonderte Stellung ein, was deutlich in Tabelle VII zum Ausdruck kommt, wo die effektiven Quanten- und Kernladungszahlen der Terme aufgeführt werden. Nach einer durch Herrn Prof. Paschen freundlichst zur Verfügung gestellten Mitteilung von Herrn Prof. N. Bohr entspricht ihm eine $3s$ -Bahn, analog der $3s$ -Bahn bei Cu, welcher der Termwert $3d_2 = 49063,88$ entspricht.

Es ist zu beachten, daß bei der $(m f)$ -Folge, welche der Ritzschen Formel nicht folgt, neben der anomalen Größe der Aufspaltungen noch ein Vorzeichenwechsel dieser Aufspaltungen eintritt, was bisher noch bei keiner Termfolge festgestellt wurde.

Tabelle IV.

Das erste Funkenspektrum Cd II des Cadmiums.

Wellenlängen nach internationalen Einheiten (gegen Neon und gegen die auf internationale Einheiten umgerechneten Wellenlängen von Cd I nach Paschen-Götze gemessen).

| Int. | λ_{Luft} | ν | Komb. | Bemerkungen |
|------|-------------------------|----------|---------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 3 | 8066,99 | 12392,80 | $6s - 6p_1$ | |
| 1 | 7664,74 | 13043,18 | | |
| 6 | 7284,38 | 13724,24 | $6d_1 - 6f_1$ | |
| 0 | 7275,75 | 13740,50 | $6d_1 - 6f_2$ | |
| 5 | 7237,01 | 13814,06 | $6d_2 - 6f_2$ | |
| 0 | 6817,98 | 14663,06 | $7p_1 - 10s$ | |
| 7 | 6759,26 | 14790,45 | $6p_1 - 6d_2$ | |
| 15 | 6725,83 | 14863,96 | $6p_1 - 6d_1$ | |
| 3 | 6567,73 | 15221,77 | | |
| 10 | 6464,98 | 15463,70 | $6p_2 - 6d_2$ | |
| 10 | 6359,93 | 15719,12 | $4f_1 - 6f'$ | |
| 9 | 6354,72 | 15732,00 | $4f_2 - 6f'$ | |
| 3 | 5880,19 | 17001,54 | $6d_1 - 7f_1$ | |
| 2,5 | 5843,25 | 17109,03 | $6d_2 - 7f_2$ | |
| 10 | 5381,82 | 18575,93 | $5d_1 - 4f_2$ | { λ_L nach unveröffentl. Messungen von Hrn. Professor Paschen. |
| 30 | 5378,12 | 18588,70 | $5d_1 - 4f_1$ | |
| 25 | 5337,49 | 18730,20 | $5d_2 - 4f_2$ | |
| 8 | 5271,57 | 18964,43 | $4f_1 - 7f'$ | |
| 7 | 5267,96 | 18977,42 | $4f_2 - 7f'$ | |
| 6 | 5025,52 | 19892,90 | | |
| 10 | 4881,73 | 20478,83 | | |
| 4 | 4744,72 | 21070,20 | $4f_1 - 8f'$ | |
| 3 | 4741,78 | 21083,26 | $4f_2 - 8f'$ | |
| 10 | 4412,31 | 22657,49 | $6p_1 - 8s$ | { Messung durch I Geist von 4415,66 gestört |
| 8 | 4285,07 | 23330,31 | $6p_2 - 8s$ | |
| 6 | 4141,59 | 24138,56 | $6p_1 - 7d_2$ | |
| 15 | 4134,78 | 24178,30 | $6p_1 - 7d_1$ | |
| 10 | 4029,08 | 24812,54 | $6p_2 - 7d_2$ | |
| 20 | 3535,67 | 28275,11 | | { Messung nach Eder u. Valenta Kayser V. Zeemantyp: $p_1 d_2$ |
| 8 | 3524,07 | 28368,23 | $6p_1 - 9s$ | |
| 15 | 3495,36 | 28601,17 | | |
| 6 | 3483,04 | 28702,39 | $5d_1 - 5f$ | |
| 6 | 3464,35 | 28857,20 | $5d_2 - 5f$ | |
| 6 | 3442,34 | 29041,74 | $6p_2 - 9s$ | |
| 4 | 3420,14 | 29230,19 | $6p_1 - 8d_2$ | |
| 10 | 3417,40 | 29253,62 | $6p_1 - 8d_1$ | |
| 3 | 3402,17 | 29384,63 | $6s - 7p_2$ | |
| 4 | 3388,85 | 29500,10 | $6s - 7p_1$ | |
| 8 | 3343,15 | 29903,32 | $6p_2 - 8d_2$ | |
| 25 | 3250,30 | 30757,58 | | { Messung nach Eder u. Valenta Kayser V. Zeemantyp: $p_2 d_2$ |
| 4 | 3146,78 | 31769,33 | $6p_1 - 10s$ | |

Tabelle IV (Fortsetzung).

| Int. | λ_{Luft} | ν | Komb. | Bemerkungen |
|------|-------------------------|----------|----------------|---------------------------------------------|
| 1 | 3112,21 | 32122,22 | | |
| 1 | 3107,85 | 32167,27 | | |
| 2 | 3106,71 | 32179,07 | | |
| 2 | 3104,57 | 32201,24 | | |
| 1 | 3093,77 | 32313,73 | $6p_1 - 9d_2$ | |
| 8 | 3092,34 | 32328,67 | $6p_1 - 9d_1$ | |
| 2 | 3081,58 | 32441,52 | $6p_2 - 10s$ | |
| 3 | 3074,74 | 32513,66 | | |
| 1 | 3060,29 | 32667,14 | | |
| 1 | 3057,51 | 32696,94 | | { mit Fe 3057,45 zusammenfallend |
| 1 | 3056,41 | 32708,71 | | |
| 0 | 3053,99 | 32734,62 | | |
| 6 | 3030,67 | 32986,42 | $6p_2 - 9d_2$ | |
| 0d | 3027,86 | 33017,03 | | |
| 0d | 3027,21 | 33024,12 | | |
| 0 | 3016,09 | 33145,84 | | |
| 2 | 2960,83 | 33764,50 | | |
| 2 | 2943,89 | 33958,74 | $6p_1 - 11s$ | |
| 1 | 2934,15 | 34071,43 | | |
| 2d | 2931,14 | 34106,41 | | { Mit I Geist v. 2929,29 zusammenfallend |
| 9 | 2929,29 | 34128,07 | $5d_1 - 6f_1$ | |
| 3] | 2927,90 | 34144,25 | $5d_1 - 6f_2$ | |
| 1 | 2926,93 | 34155,57 | | |
| 1 | 2919,13 | 34246,81 | | |
| 8,5 | 2914,69 | 34298,96 | $5d_2 - 6f_2$ | |
| 4 | 2911,64 | 34334,88 | $6p_1 - 10d_1$ | |
| 1 | 2893,76 | 34546,98 | | { Eder u. Valenta (3) 2893,71 |
| 0 | 2893,28 | 34552,70 | | |
| 1 | 2886,60 | 34632,75 | $6p_2 - 11s$ | |
| 3 | 2856,45 | 34998,20 | $6p_2 - 10d_2$ | |
| 1 | 2819,89 | 35451,94 | $6p_1 - 12s$ | |
| 1 | 2809,01 | 35589,34 | | |
| 1 | 2798,99 | 35716,71 | $6p_1 - 11d_1$ | |
| 1 | 2798,14 | 35727,56 | | |
| 0 | 2767,49 | 36123,12 | $6p_2 - 12s$ | |
| 10 | 2748,58 | 36371,70 | $5p_1 - 6s$ | |
| 1 | 2687,69 | 37195,60 | | |
| 1 | 2685,08 | 37231,75 | | |
| 0d | 2675,36 | 37367,11 | | |
| 1d | 2674,74 | 37375,77 | | |
| 3 | 2672,68 | 37404,57 | $5d_1 - 7f_1$ | |
| 0 | 2670,21 | 37439,16 | $5d_1 - 7f_2$ | |
| 2 | 2659,29 | 37592,85 | $5d_2 - 7f_2$ | |
| 0 | 2654,27 | 37663,93 | $6s - 8p_2$ | |
| 1 | 2650,44 | 37718,34 | $6s - 8p_1$ | |
| 0 | 2646,84 | 37769,63 | | |
| 2 | 2645,86 | 37783,62 | | |
| 2 | 2640,69 | 37857,57 | | |
| 0 | 2636,29 | 37920,87 | | |

Quarzprismenapparat

Tabelle IV (Fortsetzung).

| Int. | λ_{Laff} | ν | Komb. | Bemerkungen |
|------|-------------------------|----------|---------------|---------------------|
| 1 | 2633,63 | 37959,17 | | |
| 0 | 2633,20 | 37965,36 | | |
| 1 | 2630,63 | 38002,44 | | |
| 0 | 2630,22 | 38008,36 | | |
| 1 | 2626,11 | 38067,83 | | |
| 0 | 2617,87 | 38187,61 | | |
| 0 | 2617,13 | 38198,41 | | |
| 0 | 2616,02 | 38214,61 | | |
| 0 | 2614,96 | 38230,10 | | |
| 0 | 2613,12 | 38257,01 | | |
| 1 | 2612,19 | 38270,63 | | |
| 0 | 2611,81 | 38276,20 | | |
| 0 | 2601,48 | 38428,13 | | |
| 0 | 2600,79 | 38438,32 | | |
| 0 | 2600,32 | 38445,27 | | |
| 2 | 2596,13 | 38507,30 | | |
| 2 | 2588,51 | 38620,78 | | |
| 2 | 2586,43 | 38651,82 | | |
| 8 | 2573,03 | 38853,06 | $5p_2 - 6s$ | |
| 0 | 2564,02 | 38989,54 | | |
| 3 | 2552,01 | 39172,98 | | |
| 1 | 2509,04 | 39843,81 | | |
| | 2321,15 | 43068,92 | $5p_1 - 5d_2$ | } Nach Kayser Bd. V |
| | 2312,87 | 43223,05 | $5p_1 - 5d_1$ | |
| | 2265,06 | 44135,30 | $5s - 5p_2$ | |
| | 2194,60 | 45552,07 | $5p_2 - 5d_2$ | |
| | 2144,30 | 46618,52 | $5s - 5p_1$ | |

Die $(m d_1)$ -Folge war durch folgende Ritzsche Formel darzustellen

$$(m d_1) = \frac{4 N_{\text{Cd}}}{[m + d_1 + \delta_1 \cdot (m d_1)]^2}$$

$$N_{\text{Cd}} = 109736,58$$

$$d_1 = 0,12746$$

$$\delta_1 = -1,06190 \cdot 10^{-6}$$

wobei die so berechneten Termwerte von den beobachteten die Abweichungen zeigen

| $m =$ | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $(m d_1)_{\text{beob.}} - (m d_1)_{\text{ber.}}$ | 12,7 | 1,53 | 0,23 | 0,96 | 0,78 | 0,56 |

So war der Term $6p_1$ festgelegt.

Die $(m f')$ -Folge ergab unter der Annahme, daß sie der Ritzschen Formel folgt, den Termwert $4f_1$

$$(m f') = \frac{4 N_{\text{Cd}}}{[m + f' + \varphi' \cdot (m f')]^2}$$

$$N_{\text{Cd}} = 109736,58$$

$$f' = -0,00855$$

$$\varphi' = 0,91418 \cdot 10^{-7}$$

Durch die beobachteten Kombinationen konnten diese unabhängig voneinander berechneten Termwerte in Zusammenhang gebracht werden, wobei sich eine Abweichung von $1,37^{-1}$ cm ergab.

Tabelle V.
Termwerte von Cd II.

| $m =$ | $n =$ | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------------------------|----------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| $(m\ d)$ | n_1 | | 136376,59 | 53386,37 | — | 18335,49 | 12624,31 | 9223,21 | 7033,80 | 5540,60 |
| $(m\ p_1)$ | $n_{2,2}$ | | 89758,07 | 40992,54 | 23886,27 | 15068,03 | | | | |
| | $\Delta_{2,1}$ | | 2483,22 | 673,26 | 115,47 | 54,41 | | | | |
| $(m\ p_2)$ | $n_{2,1}$ | | 92241,29 | 41665,80 | 24001,74 | 15722,44 | | | | |
| $(m\ d_1)$ | $n_{3,2}$ | | 46531,04 | 26128,58 | 16814,24 | 11738,92 | 8663,87 | 6057,66 | 5275,83 | |
| | $\Delta_{3,2}$ | | 154,27 | 73,51 | 39,74 | 23,43 | 14,94 | 9,94 | | |
| $(m\ d_2)$ | $n_{3,2}$ | | 46685,31 | 26202,09 | 16853,98 | 11762,35 | 8678,81 | 6067,60 | | |
| $(m\ f_1)$ | $n_{4,4}$ | 27942,34 | 17828,65 | 12402,97 | 9126,47 | | | | | |
| | $\Delta_{4,3}$ | 12,77 | — | 16,18 | — | 34,01 | | | | |
| $(m\ f_2)$ | $n_{4,3}$ | 27955,11 | | 12386,79 | 9092,46 | | | | | |
| $(m\ f')$ | n_6 | | — | 12223,22 | 8977,91 | 6872,14 | | | | |
| p (vgl. Tab. VIII) = 2 | | 27434,28 | 17557,92 | 12193,00 | 8958,12 | 6858,60 | 5419,12 | 4389,58 | 3627,68 | 3048,24 |

Tabelle VI.

Die Serien von Cd II.

| | | | | |
|-------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| II. N.-S. | $5p_i - m s$ | $5p_1 = 89758,07$ | $5p_2 = 92241,29$ | $\Delta 5p_i = 2483,22$ |
| $m =$ | 6 | | | |
| λ_L | 2748,58 | | | |
| $p_1 \nu$ | 36371,70 | | | |
| $m s$ | 53386,37 | | | |
| λ_L | 2573,03 | | | |
| $p_2 \nu$ | 38853,06 | | | |
| $m s$ | 53388,23 | | | |

| | | | | | | |
|-----------|--------------|-------------------|-------------------|------------------------|----------|----------|
| II. N.-S. | $6p_i - m s$ | $6p_1 = 40992,54$ | $6p_2 = 41665,80$ | $\Delta 6p_i = 673,26$ | | |
| | $m =$ | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| | λ_L | 4412,31 | 3524,07 | 3146,78 | 2943,89 | 2819,89 |
| p_1 | ν | 22657,49 | 28368,23 | 31769,33 | 33958,74 | 35451,94 |
| | $m s$ | 18335,05 | 12624,31 | 9223,21 | 7033,80 | 5540,60 |
| | λ_L | 4285,07 | 3442,34 | 3081,58 | 2886,60 | 2767,49 |
| p_2 | ν | 23330,31 | 29041,74 | 32441,52 | 34632,75 | 36123,12 |
| | $m s$ | 18335,49 | 12624,06 | 9224,28 | 7033,05 | 5542,68 |

| | | | | |
|-------------|--------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| II. N.-S. | $7p_i - m s$ | $7p_1 = 23886,27$ | $7p_2 = 24001,74$ | $\Delta 7p_i = 115,47$ |
| $m =$ | 10 | | | |
| λ_L | 6817,98 | | | |
| $p_1 \nu$ | 14663,06 | | | |
| $m s$ | 9223,21 | | | |
| λ_L | — | | | |
| $p_2 \nu$ | — | | | |
| $m s$ | — | | | |

| | | |
|----------------|--------------|------------------|
| H.-S. | $5s - m p_i$ | $5s = 136376,59$ |
| $m =$ | 5 | |
| λ_L | 2144,39 | |
| ν | 46618,52 | |
| $m p_1$ | 89758,07 | |
| λ_L | 2265,06 | |
| ν | 44135,30 | |
| $m p_2$ | 92241,29 | |
| $\Delta m p_i$ | 2483,22 | |

| | | | |
|----------------|----------------------------|-----------------|----------|
| H.-S. | $6s - m p_i$ | $6s = 53386,37$ | |
| $m =$ | 6 | 7 | 8 |
| λ_L | 8066,99 | 3388,85 | 2650,44 |
| ν | 12392,80 | 29500,10 | 37718,34 |
| $m p_1$ | 40993,57 | 23886,27 | 15668,03 |
| λ_L | (ber. λ_L 8530,37) | 3402,17 | 2654,27 |
| ν | 11720,11 | 29384,63 | 37663,93 |
| $m p_2$ | 41666,26 | 24001,74 | 15722,44 |
| $\Delta m p_i$ | 672,69 | 115,47 | 54,41 |

$$\text{I. N.-S. } 5p_i - m d_j \quad 5p_1 = 89758,07 \quad 5p_2 = 92241,29 \quad \Delta 5p_i = 2483,22$$

| | |
|----------------|----------|
| $m =$ | 5 |
| λ_L | 2312,87 |
| $p_1 \quad v$ | 43223,05 |
| $m d_1$ | 46535,02 |
| λ_L | 2321,15 |
| $p_1 \quad v$ | 43068,92 |
| $m d_2$ | 46689,15 |
| λ_L | 2194,60 |
| $p_2 \quad v$ | 45552,07 |
| $m d_2$ | 46689,22 |
| $\Delta m d_j$ | 154,13 |

$$\text{I. N.-S. } 6p_i - m d_j \quad 6p_1 = 40992,54 \quad 6p_2 = 41665,80 \quad \Delta 6p_i = 673,26$$

| | | | | | | |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $m =$ | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| λ_L | 6725,83 | 4134,78 | 3417,40 | 3092,34 | 2911,64 | 2798,99 |
| $p_1 \quad v$ | 14863,96 | 24178,30 | 29253,62 | 32328,67 | 34334,88 | 35716,71 |
| $m d_1$ | 26128,58 | 16814,24 | 11738,92 | 8663,87 | 6657,66 | 5275,83 |
| λ_L | 6759,26 | 4141,59 | 3420,14 | 3093,77 | | |
| $p_1 \quad v$ | 14790,45 | 24138,56 | 29230,19 | 32313,73 | | |
| $m d_2$ | 26202,09 | 16853,98 | 11762,35 | 8678,81 | | |
| λ_L | 6464,98 | 4029,08 | 3343,15 | 3030,67 | 2856,45 | |
| $p_2 \quad v$ | 15463,70 | 24812,54 | 29903,32 | 32986,42 | 34998,20 | |
| $m d_2$ | 26202,10 | 16853,26 | 11762,48 | 8679,38 | 6667,60 | |
| $\Delta m d_j$ | 73,51 | 39,74 | 23,43 | 14,94 | 9,94 | |

$$\text{B.-S. } 5d_i - m f_j \quad 5d_1 = 46531,04 \quad 5d_2 = 46685,31 \quad \Delta 5d_i = 154,27$$

| | | | | |
|----------------|----------|----------|----------|----------|
| $m =$ | 4 | 5 | 6 | 7 |
| λ_L | 5378,12 | 3483,04 | 2929,29 | 2672,68 |
| $d_1 \quad v$ | 18588,70 | 28702,39 | 34128,07 | 37404,57 |
| $m f_1$ | 27942,34 | 17828,65 | 12402,97 | 9126,47 |
| λ_L | 5381,82 | | 2927,90 | 2670,21 |
| $d_1 \quad v$ | 18575,93 | | 34144,25 | 37439,16 |
| $m f_2$ | 27955,11 | | 12386,79 | 9091,88 |
| λ_L | 5337,49 | 3464,35 | 2914,69 | 2659,29 |
| $d_2 \quad v$ | 18730,20 | 28857,20 | 34298,96 | 37592,85 |
| $m f_2$ | 27955,11 | 17828,11 | 12386,35 | 9092,46 |
| $\Delta m f_j$ | 12,77 | 0 | -16,18 | -34,01 |

$$\text{B.-S. } 6d_i - m f_j \quad 6d_1 = 26128,58 \quad 6d_2 = 26202,09 \quad \Delta 6d_i = 73,51$$

| | | |
|----------------|----------|----------|
| $m =$ | 6 | 7 |
| λ_L | 7284,38 | 5880,19 |
| $d_1 \quad v$ | 13724,24 | 17001,54 |
| $m f_1$ | 12404,34 | 9127,04 |
| λ_L | 7275,75 | |
| $d_1 \quad v$ | 13740,50 | |
| $m f_2$ | 12388,08 | |
| λ_L | 7237,01 | 5843,25 |
| $d_2 \quad v$ | 13814,06 | 17109,03 |
| $m f_2$ | 12388,03 | 9093,06 |
| $\Delta m f_j$ | -10,26 | -33,98 |

Ü. B.-S. $4f_i - m f'$ $4f_1 = 27942,34$ $4f_2 = 27955,11$ $\Delta 4f_i = 12,77$

| | | | |
|-------------|----------|----------|----------|
| $m =$ | 6 | 7 | 8 |
| λ_L | 6359,93 | 5271,57 | 4744,72 |
| ν | 15719,12 | 18964,43 | 21070,20 |
| $m f'$ | 12223,22 | 8977,91 | 6872,14 |
| λ_L | 6354,72 | 5267,96 | 4741,78 |
| ν | 15732,00 | 18977,42 | 21083,26 |
| $m f'$ | 12223,11 | 8977,69 | 6871,85 |

$7p_i$ weist eine anomal kleine Aufspaltung auf. Da jedoch in dem in Frage stehenden Gebiet 3400 bis 3430 keine weiteren Linien als Funkenlinien anzusprechen sind, mußte 3402,17 als $s p_2$ -Kombination aufgefaßt werden. Der Wert von $7p_1$ konnte durch die Kombination $7p_1 - 10s$: 6817,98 gestützt werden.

Die $(m f)$ -Folge folgt der Ritzschen Formel nicht und zeigt anomal große Aufspaltungen; die zugehörigen Glieder der Bergmannserie sind gegenüber $5d_i - 5f_j$ verstärkt.

Nicht eingeordnet wurden die starken Linien 3535,7 und 3250,3, deren Zeemaneffekte Zugehörigkeit zur I N.-S. erweisen. Man möchte versucht sein, an einen Term analog dem $3d_j$ -Term des Zn II zu denken; er würde die Größe haben 61483; doch konnten keine diese Vermutung bestätigende Kombinationen gefunden werden.

In den Tabellen VII und VIII sind folgende, für die theoretische Deutung der Spektren wichtige Größen zusammengestellt:

Zu jedem Termwert aus den Tabellen II und V wurde die effektive Quantenzahl n^* und die effektive Kernladungszahl p^* berechnet, welche Größen durch die Ausdrücke definiert sind:

$$\text{Termwert} = \frac{p^2 N}{n^{*2}}; \quad \text{Termwert} = \frac{p^{*2} N}{n^2},$$

wobei N die Rydbergkonstante,

n die Bohrsche Hauptquantenzahl,

p die Art des Spektrums charakterisiert:

$p = 1$ Bogenspektrum,

$p = 2$ erstes Funkenspektrum.

Δ bedeutet den Termdefekt $= n - n^*$

δ die Differenz der effektiven Quantenzahlen.

Tabelle VII für Zn II.

| $m =$ | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------|
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(m s)$ | | 1,741 | 2,788 | 3,800 | 4,805 | 5,808 | 6,809 |
| Δ | | 2,259 | 2,212 | 2,200 | 2,195 | 2,192 | 2,191 |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(m p_1)$ | | 2,143 | 3,185 | 4,196 | 5,202 | | |
| Δ | | 3,732 | 3,140 | 2,860 | 2,691 | | |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(m p_2)$ | | 1,857 | 1,815 | 1,804 | 1,798 | | |
| Δ | | 2,134 | 3,176 | 4,190 | | | |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(m d_1)$ | | 1,866 | 1,824 | 1,810 | | | |
| Δ | | 0,009 | 0,009 | 0,006 | | | |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(3d_1)$ | 2,311 | 2,596 | | | | | |
| Δ | 0,989 | | | | | | |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(3d_2)$ | 2,350 | 2,553 | | | | | |
| Δ | 0,650 | | | | | | |
| δ | - 0,039 | | | | | | |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(m d_1)$ | | 3,026 | 4,040 | 5,045 | 6,047 | 7,049 | 8,050 |
| Δ | | 0,974 | 0,960 | 0,955 | 0,953 | 0,951 | 0,950 |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(m d_2)$ | | 3,025 | 4,038 | 5,043 | 6,045 | 7,047 | |
| Δ | | 0,975 | 0,962 | 0,957 | 0,955 | 0,953 | |
| δ | | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(m f_1)$ | | 3,986 | 4,981 | 5,985 | 6,983 | 7,985 | |
| Δ | | 2,0071 | 2,0076 | 2,0048 | 2,0049 | 2,0039 | |
| δ | | 0,014 | 0,019 | 0,015 | 0,017 | 0,015 | |
| n^* | | | | | | | |
| $p^*(m f_2)$ | | | 4,983 | 5,977 | 6,984 | | |
| Δ | | | 2,0070 | 2,0106 | 2,0046 | | |
| δ | | | 0,017 | 0,023 | 0,016 | | |
| δ | | | - 0,002 | + 0,008 | - 0,001 | | |
| n^* | | | | | | | |
| $p^* m f'$ | | | | 5,9965 | 6,9961 | | |
| Δ | | | | 2,0013 | 2,0011 | | |

Tabelle VIII für Cd II.

| $m =$ | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------------|---|---|--------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $n^*(m s)$ | | | 1,794 | 2,867 | | 4,893 | 5,897 | 6,899 | 7,900 | 8,901 |
| $p^*(m s)$ | | | 3,206 | 3,133 | | 3,107 | 3,270 | 3,103 | 3,100 | 3,099 |
| $n^*(m p_1)$ | | | 2,211 | 3,272 | 4,287 | 5,293 | | | | |
| $p^*(m p_1)$ | | | 2,789 | 2,728 | 2,713 | 2,707 | 3,023 | | | |
| $n^*(m p_2)$ | | | 2,181 | 3,246 | 4,276 | 5,284 | | | | |
| $p^*(m p_2)$ | | | 2,819 | 2,754 | 2,724 | 2,716 | 3,028 | | | |
| δ | | | 0,030 | 0,026 | 0,011 | 0,009 | | | | |
| $n^*(m d_1)$ | | | 3,071 | 4,099 | 5,109 | 6,115 | 7,118 | 8,120 | 9,121 | |
| $p^*(m d_1)$ | | | 1,929 | 1,901 | 1,891 | 1,885 | 2,529 | 1,880 | 1,879 | 2,412 |
| $n^*(m d_2)$ | | | 3,066 | 4,083 | 5,103 | 6,109 | 7,112 | 8,114 | | |
| $p^*(m d_2)$ | | | 1,934 | 1,907 | 1,897 | 1,891 | 2,531 | 1,886 | | |
| δ | | | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | | |
| $n^*(m f_1)$ | | | 4,962 | 5,9490 | 6,9351 | | | | | |
| $p^*(m f_1)$ | | | 2,015 | 2,0172 | 2,0187 | | | | | |
| $n^*(m f_2)$ | | | 0,037 | 0,038 | 0,0649 | | | | | |
| $p^*(m f_2)$ | | | 3,9625 | 5,9529 | 6,9481 | | | | | |
| δ | | | 0,0375 | 0,0471 | 0,0519 | | | | | |
| $n^*(m f')$ | | | | -0,0039 | -0,0130 | | | | | |
| $p^*(m f')$ | | | | 5,993 | 6,992 | 7,992 | | | | |
| | | | | 2,002 | 2,002 | 2,002 | | | | |
| | | | | 0,007 | 0,008 | 0,008 | | | | |

Die Zuordnung der Hauptquantenzahlen n zu den Termwerten geschah nach den Richtlinien, die N. Bohr in seiner Arbeit im Kayser-Heft¹⁾ gegeben hat. Vorausgesagt wurde dort ein Eindringen der p -Bahnen. Aus den Tabellen VII und VIII können wir schließen, daß auch die d -Bahnen eindringen. Die Tabellen sind so angeordnet, daß die Termwerte von Zn mit denen von Cd und die daraus berechneten Größen n^* , p^* , Δ leicht verglichen werden können.

Ich schließe diese Arbeit, indem ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Paschen meinen besten Dank ganz ergebenst ausspreche für sein mich in jeder Richtung förderndes Interesse. Herrn Dr. Schüler, welcher durch die Ausbildung des Leuchtphänomens die Vorbedingung für den Erfolg geschaffen hat, sei an dieser Stelle auch vielmals gedankt.

1) N. Bohr, Ann. d. Phys. 71. S. 269. 1923.

(Eingegangen 30. August 1924.)

4. Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld II.

Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten normaler Atome unter magnetischer Kraftwirkung; von Walther Gerlach.

(Hierzu Tafel IV und V.)

Inhaltsübersicht: § 1. Das Prinzip der neuen Versuchsanordnung. — § 2. Die Einzelteile der Apparatur. — § 3. Das Verdampfungsöfchen. — § 4. Die Apparatur. — § 5. Evakuierung und Vakuumkontrolle — § 6. Die Entwicklung der Niederschläge. — § 7. Beispiel einer Versuchsausführung. — § 8. Absolute Bestimmung des Bohrschen Magnetons. — § 9. Magnetische Atommomentbestimmungen. a) Kupfer, Silber, Gold; b) Thallium; c) Zinn; d) Blei; e) Antimon und Wismut; f) Nickel; g) Eisen. — § 10. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Vor einiger Zeit wurde in diesen Annalen über die Messung des magnetischen Moments des normalen Silberatoms berichtet.¹⁾ Es ließ sich ferner zeigen, daß das Verhalten normaler ungestörter Silberatome unter magnetischer Kraftwirkung gerade solcher Art ist, wie es die Quantentheorie in der sogenannten *räumlichen Quantelung* oder *Richtungsquantelung*²⁾ fordert. Im folgenden soll über die Fortführung der Untersuchungen und ihre Ausdehnung auf eine Anzahl

1) W. Gerlach u. O. Stern, Ann. d. Phys. 74. S. 673. 1924; im folg. zit. a. a. O. I.

2) Die Theorie der Richtungsquantelung wurde fast gleichzeitig von P. Debye (Gött. Nachr. Juni 1916 und von A. Sommerfeld (Phys. Zeitschr. 17. S. 491. 1916) zur modellmäßigen quantentheoretischen Deutung des Zeemaneffekts erdacht. A. Sommerfeld führte sie zu einer allgemeinen Theorie der räumlichen Quantelung durch, die er erstmalig Phys. Zeitschr. 17. S. 491. 1916 auch anschaulich darstellte. Für die Realität der Sommerfeldschen Konstruktionen sprechen die bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen.

von anderen Elementen¹⁾ berichtet, sowie eine eingehende Darstellung des Ausbaus der in der ersten Mitteilung beschriebenen Atomstrahlmethodik vorgelegt werden, da der Verfasser glaubt, daß mit der jetzigen Methode unschwer auch von anderer Seite solche Versuche ausgeführt werden können.

§ 1. Das Prinzip der neuen Versuchsanordnung.

Fig. 1 erläutert schematisch die schon a. a. O. I gegebene Versuchsanordnung. Ein Öfchen O mit der Öffnung O' stellt die Strahlungsquelle der Atomstrahlen dar. Von den aus O' infolge der Temperaturbewegung der Atome im Dampfraum innerhalb O herausfliegenden Atomen wird durch zwei Spaltblenden S_1, S_2 ein sehr enger Strahl ausgesondert, in welchem

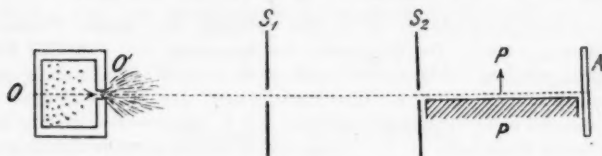


Fig. 1.

also praktisch nur parallel fliegende Atome vorhanden sind. Der Atomstrahl fliegt hinter S_2 durch ein inhomogenes magnetisches Feld zwischen den Polschuhen PP eines Elektromagneten. Die Inhomogenität des Feldes und das Feld selbst sind parallel und beide senkrecht zur Atomstrahlbahn gerichtet. Am Ende des Feldraumes befindet sich ein Plättchen A zum Auffangen des Atomstrahls. Die ganze Anordnung ist in ein evakuierbares Gefäß eingeschlossen.

Wie in der genannten ersten Abhandlung näher ausgeführt, liegen die Einzelschwierigkeiten des Versuchs in der Justierung der geraden Atomstrahlbahn, in der Konstruktion der Öfchen und in der Auffangung, Erhaltung und Sichtbarmachung des sehr dünnen Niederschlags auf dem Auffangplättchen A . Während die erste Schwierigkeit, die Justierung

1) W. Gerlach u. A. C. Cilliers, Zeitschr. f. Phys. 26. S. 126. 1924. In dies-r vorläufigen Mitteilung sind einige Resultate kurz mitgeteilt. Sämtliche Versuche wurden neuerlich mit besserer Anordnung wiederholt; hierüber s. u. im Text im folg. zit. a. a. O. II.

des Strahlengangs, durch eine völlige Umkonstruktion der ganzen Versuchsanordnung vollständig beseitigt wurde, wuchsen die beiden anderen Schwierigkeiten bei Übergang zu andern Elementen (als Silber, a. a. O. I) bedeutend an und konnten noch nicht für alle Elemente überwunden werden.

Bei der neuen Apparatur wurde an zwei Punkten, die stets wieder als wesentlich erkannt wurden, festgehalten: Die Polschuhe werden in das Vakuum eingeführt und der Verdampfungs-(Öfchen-)Raum ist vom Laufräum der Atomstrahlen (vom Blendenspalt S_1 gerechnet) vollständig getrennt, bis auf die enge Öffnung des Spaltes S_1 selbst, durch welche der Atomstrahl aus dem Verdampfungsraum in den Laufräum übertritt; beide Räume werden getrennt evakuiert.

Da sich ferner gezeigt hatte, daß Schrauben beliebig kleinen Gewindes und Schlittenführungen auch im Hochvakuum ohne besondere Vorsichtsmaßregeln (Evakuierungsschlitze o. dgl.) verwendbar sind, wurde von ihnen jetzt unbedenklich weitgehender Gebrauch gemacht.

Folgende 6 Gesichtspunkte waren für die Neukonstruktion der Apparatur grundlegend:

1. Die Justierung der Spaltblenden und damit der Atomstrahlbahn im Magnetfeld mußte vereinfacht werden, zuverlässig ausführbar sein und beliebig lange Zeit erhalten bleiben.

2. Die Justierung der durch die Spaltblenden gegebenen Bahn auf die Mitte des Loches des Öfchens sollte so möglich sein, daß ohne Änderung am Zusammenbau der wesentlichen Teile Auswechselungen und Neufüllungen des Öfchens möglich sind.

3. Die gerade Laufstrecke des Atomstrahls von O bis A (Fig. 1), darf, einmal justiert, sich nicht mehr ändern, vor allem nicht mit dem die Apparatur zur Evakuierung nach außen abschließenden Glasapparat in Verbindung stehen, da erfahrungsgemäß Verschiebungen dieses Teiles nicht vermeidbar sind.

4. Reinigung der Spalte, Nachmessung ihrer Weite, Auseinandernehmen und Wiederzusammensetzen der ganzen Apparatur muß möglich sein, ohne daß nachher die Justierung verändert ist.

5. Es soll die Möglichkeit zur Temperaturmessung des Ofchens und einer Kontrolle der Verdampfungsgeschwindigkeit vorhanden sein.

6. Das Auffangeplättchen soll mit flüssiger Luft kühlbar sein, damit auch solche Substanzen, welche nur an gekühlten Flächen haften bleiben, untersucht werden können.

§ 2. Die Einzelteile der Apparatur.

Das Hauptstück ist die *Schneide*. Wie a. a. O. I besteht der eine Polschuh des Magneten aus einer Schneide (Fig. 2).¹⁾ Diese Eisenschneide — bei 2 Apparaten 30 mm bzw. 47 mm lang mit einem Winkel von 90 bzw. 60° — erhält eine Verlängerung aus Messing von der (etwa) 1,6-fachen Länge der Eisenslänge. Beide Teile werden zuerst hart verlötet und

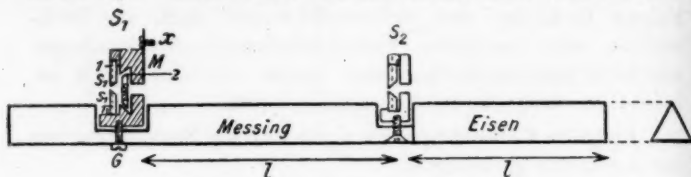


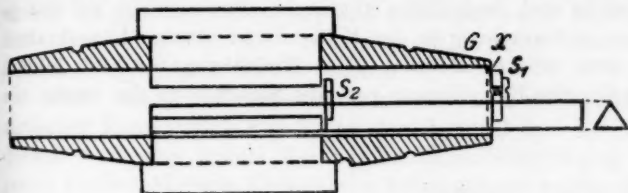
Fig. 2.

dann bearbeitet, schließlich geschliffen, so daß ein vollständig gerades Stück entsteht. Die Schneidehöhe beträgt ungefähr 7 mm. Unmittelbar an der Schweißstelle Eisen-Messing wird eine Vertiefung in die Schneide eingefräst und eine zweite solche im Messingteil, so weit entfernt von der Schweißstelle, als die Eisenschneide lang ist. In diesen Einschnitten werden die Spaltblenden befestigt.

Die *Spalte* sind nach Art der Spektrometerspalte gebaut. Die Messingbacken (etwa $2\frac{1}{2} \times 3\frac{1}{2}$ mm groß) sind scharfkantig abgeschliffen. Der erste Spalt S_1 ist so gestellt, daß die ebene Spaltfläche zum Ofchen zugerichtet ist: ein solcher Spalt wächst durch die sich ansetzenden Metallkriställchen nicht so leicht zu. S_1 besteht aus 2 hintereinander liegenden Spalten, deren einer von oben nach unten bewegliche Backen hat um die Breite des Atomstrahls zu begrenzen, deren anderer (in

1) Photographien der Einzelteile vgl. Fig. Nr. 11.

der Figur) von vorn nach hinten bewegliche Backen hat, um die Ausdehnung des Strahls senkrecht zur Zeichenebene zu begrenzen. Der Messingklotz M , zentrisch durchbohrt, hat hierzu eine Schwalbenschwanzführung 1 mit den Spaltbacken



Natürliche GröÙe des kleinen Apparates.

Fig. 3.

s_1 und eine gleichartige 2 mit den Backen s_3 . G ist ein Gewinde, welches M in der Schneide hält (Fig. 2). s_2 ist genau so gebaut, nur fällt für die Längsbegrenzung s_2 weg. Gelegentlich wird sie durch aufgelegte Folie hergestellt.

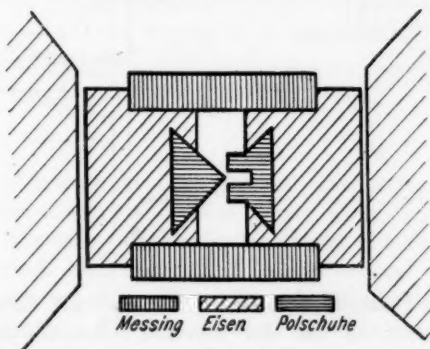


Fig. 4.

Die Schneide paßt in eine eiserne Schwalbenschwanzführung, welche in dem die ganze Apparatur zusammenhaltenden Mittelstück eingelötet¹⁾ ist. Dieses Mittelstück ist aus einem 22 mm Vierkantmessing gearbeitet, Längsschnitt Fig. 3,

1) Zinn-Bleilöt mit 70 Proz. Zinn, sorgfältige Reinigung des Eisens, vorherige Verzinnung und sehr gutes Lötzwasser erforderlich. Einlöten unter starkem mechanischem Druck. Sonst halten die großen Lötungen nicht dicht.

Querschnitt Fig. 4. Es ist auf der ganzen Länge mit einer rechtwinkligen Durchbohrung versehen. Die beiden Eisenführungen sind entweder rechtwinklig (wie in der Figur gezeichnet) oder abgeschrägt eingesetzt. Die Enden des Vierkantmessing sind zu Schliffen abgedreht, man versieht sie mit je einer Unterdrehung in der Mitte, damit etwaige Längskratzer in dem weichen Material keine Einlaßbahn für Luft bilden. In die eine Eisenführung paßt die Schneide, in die zweite ein

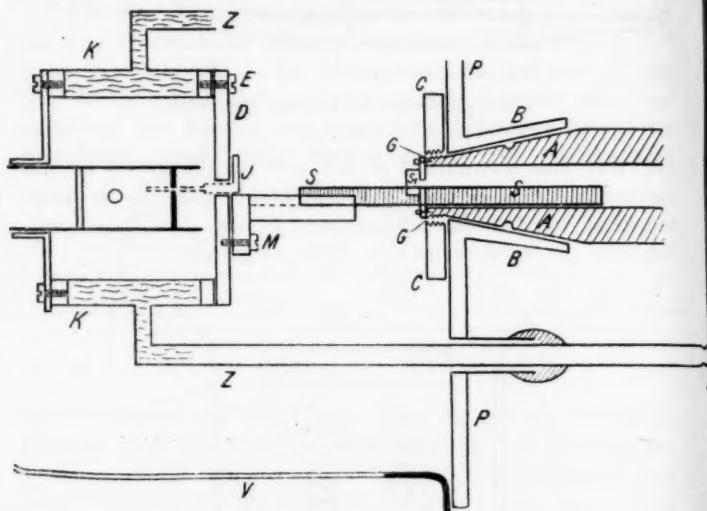


Fig. 5.

spaltförmiger Polschub, in denen mehrere mit verschiedener Höhe existieren, so daß der Abstand Schneide—Spalt und damit das Feldgefälle variiert werden kann. Die Führungen gehen ziemlich streng. In Fig. 3 ist gezeichnet, wie die Schneide mit den Spalten in dem Mittelstück sitzt. Bei x (vgl. auch Fig. 2) ist der erste Spalt und damit die ganze Schneide durch eine Schraube am Mittelstück angeschraubt, und damit alles starr verbunden.

Die starre Verbindung wird nun auch auf die Verbindung von Schneide und Ofenloch übertragen. Das Öfchen sitzt selbst in einem Kühler, an dem es auch befestigt ist; es ge-

nügt also, die Schneide mit dem Deckel des Kühlers zu verbinden, so daß die durch die beiden Blenden gegebene Gerade durch die Mitte eines Loches im Kühlerdeckel hindurchgeht und dann besonders Kühlerdeckelloch und Öfchenloch auf einmal zu justieren. Dies empfiehlt sich auch schon deshalb, daß ohne Eingriff in die Justierung der anderen Teile die Öfchen ausgewechselt werden können.

Nach mehreren Zwischenstufen gelangte man zu folgender einfacher Konstruktion Fig. 5. An dem 5 mm dicken Kühlerdeckel wird eine stabile Messingschwabenschwanzführung *M* genau rechtwinklig zur Deckelebene befestigt¹⁾, in welche das über den ersten Spalt s_1 der Schneide *S* hinausstehende Stück (Fig. 2) paßt, derart, daß die Kante der Schneide auf die

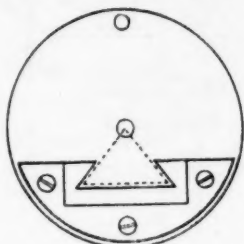


Fig. 6.

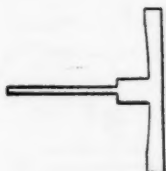


Fig. 7.

Mitte des Kühlerloches zeigt (Fig. 6). Der Kühler *K* ist mit seinen Zuleitungen $z z$ in eine 6 mm dicke große Messingscheibe *P* ebenfalls rechtwinklig eingekittet, die Messingscheibe trägt zentrisch einen Metallkonus *B*, welcher auf den Schliff *A* des Mittelstückes paßt. Es wird zur Erhöhung der Festigkeit über das schon in Fig. 3 gezeichnete Gewinde *G* eine Mutter *C* geschraubt, welche Mittelstück und Messingscheibe zusammenhalten und mit einer Schraube *E* der Kühlerdeckel *D* an dem Kühler selbst befestigt, so daß auch eine Drehung des Konus nicht mehr möglich ist.

Das Öfchen *O* (vgl. § 3) wird auf der andern Seite des Kühlers so angeschraubt, daß seine 1,2-mm-Öffnung konzen-

1) Nicht zu kleine Gewinde nehmen, weil der unvermeidliche Quecksilberdampf das Messing angreift. Die Schrauben müssen gelegentlich erneuert werden.

trisch zur 2,4-mm-Öffnung im Kühlerdeckel liegt. Das erreicht man leicht durch einen Justierstift der Form Fig. 7, welcher in das Öfchenloch eingreift und durch das Kühlerloch gesteckt wird (in Fig. 5 punktiert gezeichnet *J*).

Es seien noch einige Maße gegeben: *Kühler*, Länge 40 mm, innere Weite 24, äußere Weite 32 mm. *P* Durchmesser 95 mm. Entfernung *CD* 25–30 mm. Glasglocke innen etwa 75 mm.

Die große Metallplatte *P* stellt den einen Teil eines Planschliffs dar, über ihn wird eine mit Ansätzen versehene

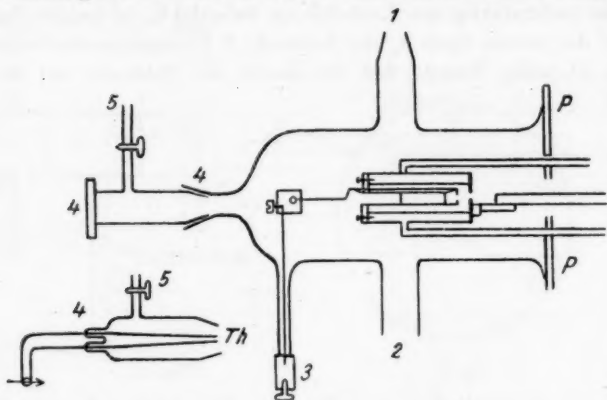


Fig. 8.

Glasglocke gesetzt. Die Messingplatte ist fein gedreht, *nicht* geschliffen, die Fettdichtung hält so besser. Der Abschluß dieses Planschliffs hielt, obwohl die Auflageflächen stellenweise nur 2 mm breit waren, immer — oft tagelang — vollkommen dicht. Allerdings muß man ein gutes, sehr zähes Gummifett verwenden, von dem man verschiedene Sorten mit verschiedener Zähigkeit (variiert durch Paraffinzusatz) für die verschiedenen Jahreszeiten hat. Die Glasglocke, Fig. 8, hat Ansätze für Pumpe (1), Kühlgefäß (2) (evtl. mit Kohle beschickt), Zuleitung zur Ofenheizung (3) und Thermoelement (4), bzw. Planplatte zur optischen Temperaturmessung der Öfchentemperatur, und zum Einlassen von trockener Luft oder Stickstoff (5). In Fig. 8 setzt sich bei *PP* Fig. 5 an, es ist in 8 zur schnelleren Über-

sicht der Einbau des Kühlers und Ofchens eingezeichnet. Der Anschluß der Heizstromleitung geschieht durch den Schliff 4 mit einem Schraubenzieher.

Man sieht, daß somit alle in § 1 genannten Wünsche erfüllt sind: alle Teile sind starr verbunden, sind genau justierbar.

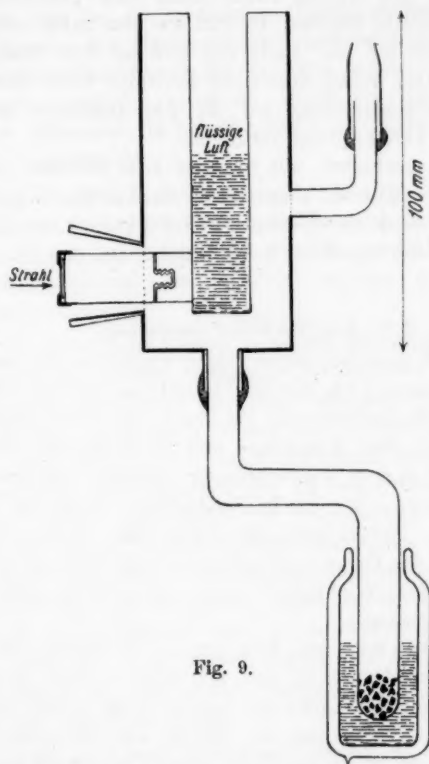


Fig. 9.

Die Einstellung der Spaltmitten auf eine bestimmte Höhe über der Schneide geschieht leicht mit einem kurzbrennweitigen Fernrohr mit Okularskala, in welchem man die Ecken der Schneide und die Spaltbacken gleichzeitig scharf sieht; man erhält eine Genauigkeit von etwa $5\ \mu$, welche bei Breiten der Spaltblenden von $30\text{--}60\ \mu$ vollkommen ausreicht.

Die Reinigung des ersten Spaltes geschieht durch Durchschieben von Stanniol, was nach Abnahme der Glocke ohne weiteres möglich ist. Bemerkt sei noch, daß über dem Messingstück *M* des ersten Spaltes ein größeres Blech federnd geschoben wird, welches die Ofenstrahlung von dem Metallschliff abhält. An diesem Blech kann eine polierte Metallplatte angeschraubt werden, so daß sie von außen durch die Glocke sichtbar ist: sie steht so, daß sie dem Spalt keine Atome wegnimmt, selbst aber doch bestrahlt wird. Man kann an dem Metallniederschlag auf ihr das Beginnen und den Fortgang der Verdampfung verfolgen.

Der Plättchenhalter, mit flüssiger Luft kühlbar, ist ganz aus Metall und paßt auf den andern Schliff des Mittelstücks. Aus Fig. 9 ist alles zu ersehen. Der Verbrauch von flüssiger Luft ist nicht sehr groß, alle 15 Minuten ist das Innengefaß zu füllen.

§ 3. Das Verdampfungsöfchen.

Wesentlich geändert gegen früher wurde die Konstruktion der kleinen Öfchen. Da hierin einerseits ein wesentlicher Bestandteil des Fortschritts der Methodik liegt, der nicht nur eine Abkürzung der Auspump- und Bestrahlungszeiten auf $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ der früheren Versuchsdauer brachte, sondern auch die Untersuchung der hochschmelzenden Elemente Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom mühelos ermöglicht, da andererseits aber beim Bau des Öfchens scheinbare Nebensächlichkeiten von ausschlaggebender Wichtigkeit sind, sei dieser etwas eingehender beschrieben.

Zunächst sei bemerkt, daß von einem Einsatz zur Aufnahme des Schmelzguts in den Heizkörper ganz abgesehen wurde. Das Öfchen besteht aus einem Rohr hochfeuerfester Marquardtscher Masse von der Berliner Porzellanmanufaktur (Form 0,6042); es ist 50 mm lang, etwa 7 mm weit bei einer Wandstärke von etwa 1 mm. Das Röhrchen *r* wird mit einer Schraube in einer Messingfassung *gab* gehalten, die in der schematischen Zeichnung Fig. 10 und der Photographie Fig. 13 zu sehen ist; für Aufnahme der Heizwicklung steht eine Länge von 35—36 mm zur Verfügung. Es werden nun am oberen und unteren Ende dieses Teiles 2 Windungen *ll* von

0,2 mm Molybdändraht um das Röhrchen gewickelt und verdrillt. Sodann wird 0,2-mm-Molybdändraht zwischen diesen beiden Abschlußwindungen um das Röhrchen gewickelt und zwar zwischen 50 und 65 Windungen auf 34 mm (mehr oder weniger, je nachdem, ob hohe oder niedrigere Temperaturen erreicht werden sollen). Anfang und Ende der Heizwicklung werden fest an die genannten Doppelwindungen angedrillt. Das hintere, der Messingbrücke zunächst liegende Ende wird mit Kupfer oder Eisendraht an diese angebunden, die andern, drei oder vierfach genommen, durch ein durch die Messingbrücke führendes Isolier Röhrchen i an einen dicken Kupferdraht e angebunden.

Der Molybdändraht, bezogen vom Wolframlaboratorium Dr.-Ing. Schwarzkopf in Berlin hat sich sehr gut bewährt; er ist mechanisch leicht zu behandeln und eignet sich besser als Wolframdraht, welcher viel stärker mit dem Öfchenmaterial reagiert.

Das gewickelte Öfchen wird mit einem ganz dünnen Brei von in Wasser angeschlämmter „calcinierter Tonerde“ (reines Al_2O_3) mit einen Pinsel mehrfach bestrichen, bis die Windungen gut bedeckt sind (etwa 1 mm Schichtdicke). *Es darf keine Spur von Wasserglas hierbei verwendet werden*, sowohl die Schnelligkeit des Auspumpens als auch die Haltbarkeit der Öfchen leidet sehr durch die Verwendung von Wasserglas. Nachdem das so isolierte Öfchen einen oder mehrere Tage an der Luft getrocknet hat, bringt man es sehr vorsichtig — denn der Al_2O_3 -Belag bröckelt schon bei Erschütterungen ab — in eine Hilfsapparatur, wo es im Hochvakuum langsam erhitzt und bei etwa 1600° ungefähr 1 Stde. gebrannt wird. War der Belag stellenweise abgefallen, so bestreicht man da neu und brennt nochmals.

Jetzt setzt man Boden und Deckel ein: rundgefeilte oder geschliffene, gut passende Plättchen von 1–2 mm Dicke aus Marquardtscher Masse oder Al_2O_3 , welche ebenfalls mit Al_2O_3 -Brei eingekittet werden. Auch wird vor dem Einsetzen des Deckels nochmals das Innere des Ofchens mit Al_2O_3 -Brei ausgestrichen. Dieser nach dem Brennen harte Überzug verhindert die Reaktion zwischen Schmelzgut und Marquardt-

Geheizt wird mit Wechselstrom: Gleichstromheizung verdirbt bei $1100-1200^\circ$ in kurzer Zeit das Öfchen, weil die Isoliermasse leitend wird und offenbar die elektrolytischen Zersetzungsprodukte mit dem Heizdraht chemisch reagieren. Spektroskopisch ließ sich dabei stets entweichender Sauerstoff nachweisen. Für die höchste Temperatur ($\sim 1700^\circ \text{C.}$) waren 2,3—2,5 Amp. (bis zu 200 Watt) erforderlich. Diese Belastung

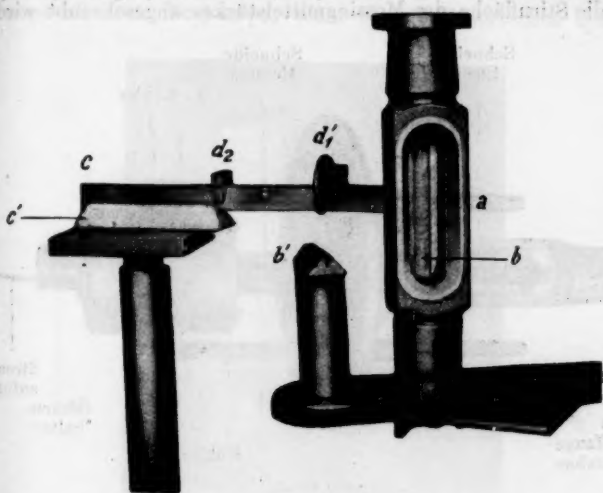


Fig. 11.

hält das Öfchen einige Versuche lang aus, wenn langsam erhitzt und abgekühlt wird.

Die Temperatur wird entweder optisch durch Anvisieren des Bodens oder — unter 1000° — thermoelektrisch während des Versuchs gemessen. Die höchste Temperatur ermittelt man durch besonderen Versuch, es ist nicht möglich und auch nicht wichtig, sie während der Verdampfung zu messen.

§ 4. Die Apparatur.

Die beiden Photographien Figg. 11 und 12 zeigen die einzelnen Teile und ihre Zusammensetzung. In Fig. 11 bedeuten: *a* ist das mittlere Messingstück, welches die beiden Polschuhe enthält, mit den Schliffen und (oben) der auf-

geschraubten Mutter zum Gegenhalten der großen Metallschliffplatte. b ist der eine Eisenschlitten, in welchem der Spaltpolschuh b' durch einen der Schliffe hineingeschoben wird. c ist die lange Schneide, welche im zweiten Eisenschlitten c' gehalten ist, welcher aus dem Mittelstück a ausgelötet ist. d_1 und d_2 sind die beiden Spalte, bei d_1 sieht man die runde Messingscheibe, mittels welcher die Schneide an die Stirnfläche des Messingmittelstückes angeschraubt wird.

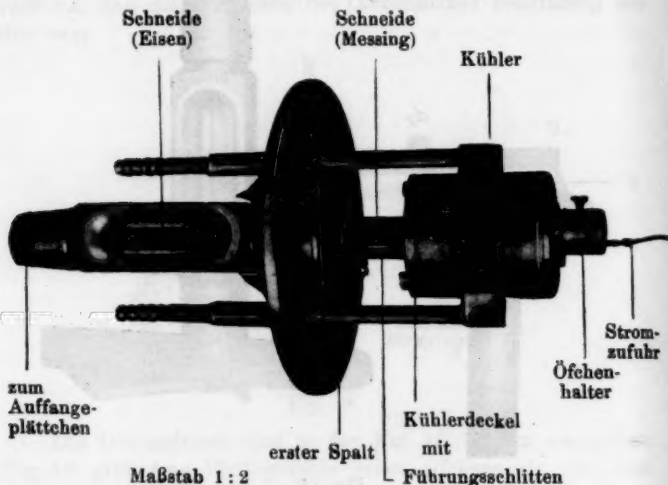


Fig. 12.

Fig. 12 ist nach den Bezeichnungen ohne weiteres zu verstehen. Auch hier ist der eine Eisenschlitten aus dem Mittelstück ausgelötet, so daß man die innere Schneide sieht. Man sieht besonders den am Kühlerdeckel befestigten Führungsschlitten, welcher automatisch für die Justierung der Schneide auf das Loch im Kühlerdeckel sorgt. Hinter dem ersten Spalt ist das Schutzblech für den Schliff zu sehen, mit der daran befindlichen Schraube werden die Kontrollplättchen angeschraubt.

Fig. 14 gibt ein Bild des Zusammenbaus der Apparatur mit dem Magneten, von welchem ein Schenkel weggenommen ist (Hartmann und Brauns kleines Modell des Du Bois

Elektromagneten). Schließlich gibt Fig. 13 eine Ansicht des Ofchens mit dem Messinghalter, und zwar seitlich und von vorn; auf letzterem sieht man das exzentrisch nach oben sitzende Verdampfungsloch.

§ 5. Evakuierung und Vakuumkontrolle.

Das Auspumpen der Apparatur erfolgte mit Wasserstrahlpumpe als erste Vorpumpe, einer Hanff-Buestschen Quarz-



Fig. 13.

stufenpumpe für das Hauptvorvakuum und zwei parallel geschalteten Volmerschen *K*-Pumpen mit besonders weiten Spalten für das Hochvakuum. Die von Hanff und Buest gelieferten Pumpen haben sich ausgezeichnet bewährt¹⁾; die eine *K*-Pumpe (mit elektrischer Heizung) ist seit 3 Jahren

1) Als Kuriosum sei erwähnt, daß der zum Vorvakuum führende, normalerweise schwach *aufwärts* führende Ansatz der einen *K*-Pumpe durch den Druck der Glasleitung sich allmählich zu einem Winkel von 10° *abwärts* durchgebogen hat.

dauernd im Betrieb, die zweite (mit Gasflammenheizung) in der gleichen Zeit einmal durch Ungeschicklichkeit gebrochen. Wichtig ist eine gleichmäßige Durchwärmung der Pumpe, welche durch einen bis zur Höhe des Spaltes reichenden Asbestmantel und langsames Anheizen erzielt wird. Beide K-Pumpen sind so in Stativen gehalten, daß sie selbst, sowie die Glasleitung zum Vorräum beträchtliche Bewegungsfreiheit

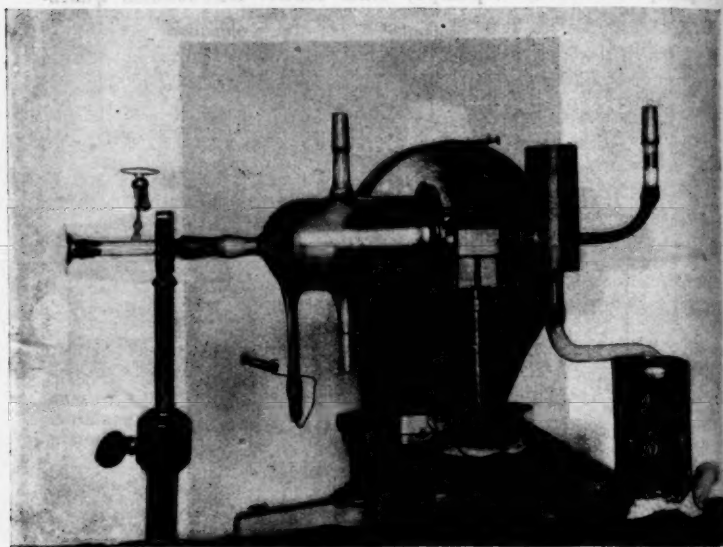


Fig. 14.

haben. Das ist nötig, weil die etwa 1 m langen Leitungen von den K-Pumpen zur Apparatur von 25 mm Weite ganz starr sind, und etwaiger Zwang sich durch Nachgeben der Pumpen ausgleichen muß. Gedichtet wird überall mit selbst hergestelltem Gummifett, dessen Paraffinzusatz so gewählt wird, daß die Zähigkeit der jeweils herrschenden Temperatur entspricht; das ist besonders wichtig für die Dichtung des Planschliffes, welcher tagelang vollkommen dicht hält. Zur Kontrolle des Vakuums sind auf beiden Seiten der Apparatur — an der Glocke und am Auffangraum — Geißleröhren

angebracht, welche bei einer Induktorentladung bei 8 cm Parallelfunken vollkommen dunkel bleiben. An den Pumpen — zur Abhaltung von Hg-Dampf — und an der Glocke und dem Auffangerraum sind Kühlgefäße, welche mit flüssiger Luft beschickt werden, sobald der Wasserdampf aus der Apparatur fortgepumpt ist.

§ 6. Die Entwicklung der Niederschläge.

Bereits in der ersten Mitteilung wurde eine Methode beschrieben, mit der es gelingt, unsichtbare Niederschläge von Silber auf Glas so zu verdicken, daß sie sichtbar werden. Diese Methode ist mittlerweile von Estermann und Stern näher untersucht und auch zur Entwicklung von Kupferniederschlägen brauchbar befunden worden. Es wurde nun ermittelt, wieweit die gleiche Methode auch Niederschläge anderer, weniger edler und weniger luft- und wasserbeständiger Metalle zu entwickeln gestattet. Hierzu wurden zunächst von den zu untersuchenden Metallen *sichtbare Spiegel verschiedener Ausdehnung* hergestellt und diese in den Entwickler gebracht. Erst dann ging man zu noch sichtbaren Niederschlägen immer kleinerer Dimension und schließlich unsichtbaren Niederschlägen über. Die bis jetzt gemachten Erfahrungen seien im folgenden der Reihenfolge nach besprochen:

Silber, Kupfer, Gold. Die Entwicklung dieser Elemente ist in gleicher Weise leicht möglich und gelingt immer. Es erwies sich als vorteilhaft, die Entwicklerzusammensetzung so zu verändern, daß möglichst wenig AgNO_3 verwendet wird. Es wird gewöhnlich auf 60–80 ccm 1proz. Hydrochinonlösung, welche nicht zu frisch sein soll, nach reichlichem Zusatz von Gummiarabikum etwa 1 ccm einer 1proz. AgNO_3 -Lösung genommen. Die Lösungen werden mit destilliertem Wasser hergestellt und peinlich sauber gehalten. Einmal (unter mehr als 100 Fällen) kam es vor, daß die Entwicklung versagte: Das destillierte Wasser war der Grund, jedoch konnte Näheres nicht aufgeklärt werden.

Zinn und Nickel lassen sich ebenfalls sehr leicht in normaler Weise entwickeln. Der entwickelte Zinnniederschlag hat einen ganz charakteristischen bräunlichen Glanz, wesentlich verschieden von anderen Metallen.

Wismut, Antimon, Eisen, Blei, Thallium lassen sich in der beschriebenen Art ebenfalls entwickeln, jedoch mit in der vorstehenden Reihenfolge wachsenden Schwierigkeiten. Diese beruhen zum Teil darauf, daß die Atomstrahlen dieser Elemente (mit Ausnahme von Eisen) auf stark gekühlten Flächen aufgefangen werden müssen; hierbei schlagen sich alle möglichen anderen Atome, besonders Hg und Fett- und Wasserdampfreste, mit auf dem Plättchen nieder, so daß dieses mit einem wenn auch dünnen, so doch zur Entwickelbarkeit reichenden Niederschlag über die ganze Fläche bedeckt ist. Besonders in Betracht kommt aber die leichte Oxydier- und Hydroxydierbarkeit der Niederschläge in dünnster Schicht. Man brachte deshalb die Niederschlagsplättchen aus dem Vakuum so schnell als möglich in fertigen Entwickler, aus dem schon Silber sich auszuschcheiden begann. Unsichtbare Wismutniederschläge lassen sich noch ganz gut entwickeln, bei Antimon gelingt es meistens. Bei Eisen und Blei manchmal, bei Thallium nie. Man erhält zwar auch hier eine „Entwicklung“, d. h. einen Silberniederschlag, aber dieser hat nicht mehr die Form des ursprünglichen Niederschlags, sondern ist zackig und verwaschen. Charakteristisch ist, daß sich bei den letztgenannten Metallen ein dünner Fadenkreuzschatten *nicht* hält, sondern bei der Entwicklung mit bedeckt wird. Auch zeigt der entwickelte Niederschlag stets mehr oder weniger fleckige Struktur.¹⁾

Man muß also die Niederschläge dieser Elemente so dick werden lassen, daß sie ohne Entwicklung sichtbar sind; zur Herstellung einer Photographie mit stärkerer Vergrößerung lassen sie sich dann stets mit der Entwicklerlösung verdicken („versilbern“). Sehr auffällig war, daß bei Antimon und vor allem bei Blei aus gut sichtbaren Niederschlägen im Entwickler einzelne Stellen langsam verschwanden, während andere dicker wurden. Daß sich Eisenniederschläge so schlecht entwickeln, liegt offenbar an der außerordentlich gesteigerten Oxydierbarkeit der dünnen Niederschläge. Dickere, auf Metall aufgefangene Eisenspiegel, im Vakuum glänzend, verwandeln sich an der Luft fast momentan in rostbraunes Pulver.

1) Vgl. z. B. den Sb-Niederschlag auf Taf. V, Fig. 24.

Sehr wichtig ist, eine besondere Eigenart des Aussehens des entwickelten Metallbeschlags zu kennen, welche leicht eine falsche Deutung eines Magnetversuchs herbeiführen kann. Es sei ein Beispiel angeführt. Ein Wismutniederschlag von 0,15 mm Breite war ohne Entwicklung als feiner grauer Strich auf dem Plättchen sichtbar. Er wurde nun in den Entwickler gebracht. Er verstärkte sich schnell und verbreiterte sich etwas, da ja auch über die Mitte hinaus immer noch eine schwächer bestrahlte Randzone liegt. Betrachtet man nun diesen Niederschlag im durchfallenden Licht, so ist seine Mitte, die ursprünglich ohne Entwicklung sichtbar war, durchsichtig, während die bei der Entwicklung erst erscheinenden Randpartien vollkommen undurchsichtig sind; im reflektierten Licht dagegen erscheint die Mitte silberglänzend und die Ränder mattschwarz oder grau. Man hat es hier offensichtlich mit einem Diffraktionsphänomen zu tun: Die dicht belegte Mitte entwickelt sich zu einer zusammenhängenden Schicht, welche eben so dünn ist, daß sie noch reichlich hindurchläßt. Die schwach mit Atomen besetzten Randpartien entwickeln sich dagegen nicht mehr zusammenhängend, sondern zu separaten Anhäufungen, an denen das durchfallende Licht abgelenkt wird. Man erkennt das Analogon: Ein Nebel ist undurchsichtig, wird er dagegen zu einer Wasserschicht verdichtet, so ist er lichtdurchlässig. Fig. 25 zeigt eine Mikrophotographie eines Teils dieses Niederschlags im durchscheinenden Licht. Die Erscheinung ist in gleicher Weise bei anderen Metallen, auch (nur seltener) bei den gut entwickelbaren Ag, Cu, Sn und Ni beobachtet worden.

Sichtbare unentwickelte und entwickelte Niederschläge von Antimon, Wismut, Blei, Thallium verändern sich an der Luft mit der Zeit sehr stark: sie teilen sich auf, erhalten fleckige Struktur, meist kreisförmige Ansammlungen getrennt voneinander. Auf diese Fragen, zu denen mancherlei Material gesammelt ist, soll an anderer Stelle später näher eingegangen werden.

§ 7. Beispiel einer Versuchsausführung.

Zur Bestimmung der richtigen Verdampfungstemperatur und Verdampfungszeit sind einige Vorversuche zu machen. Zu hohe Strahldichte gibt unscharfe Niederschläge, weil die

mit verschiedener Geschwindigkeit (entsprechend der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung) hintereinander fliegender Atome sich aus ihrer Bahn herausstoßen. S. 190 wird ein solches Beispiel besprochen werden; zu niedrige Dampfdichte verlangt zu lange Versuchszeiten. Die endgültigen Versuche werden jetzt alle (mit der Apparatur mit 30 mm Schneidelänge) mit Verdampfungszeiten von rund 45 Minuten gemacht; für zweifache Aufspaltung genügt dies; früher waren hierzu 8 Stunden erforderlich. Die Entgasung der Apparatur und die Anheizung des Öfchens verlangt bei den höchsten Temperaturen etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde (früher 4—6 Stunden).

Dimensionen und Justierung der Apparatur:

Magnetschneide 30 mm Länge;

Abstand Ofenloch—erster Spalt 30 mm;

„ erster Spalt—zweiter Spalt 30 mm;

Erster Spalt: Breite 0,06 mm;

Länge 0,28 mm;

Höhe der Spaltmitte über der Schneide
0,24₀ mm;

Zweiter Spalt: Breite 0,036 mm;

Länge etwa 2 mm;

Höhe der Spaltmitte über der Schneide
0,24₇ mm.

Der Austritt der Mitte des Atomstrahls erfolgt nach dem Ergebnis des Justierungsversuchs in einem Abstand von 0,25₇ über der Schneide; also sind die gemessenen Höhen der Spaltmitten über der Schneide auf wenige μ richtig und die Bahn des Strahls hinreichend parallel zur Schneide.

Versuch 25. 8. 1924. Zinn mit Magnetfeld.

| Zeit | Heizstrom | Magnetfeld $\frac{\partial \Phi}{\partial s}$ | Bemerkungen |
|-----------------|-----------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 7 ¹⁵ | 1 Amp. | 0 | Dauernd gepumpt. Heizstrom langsam gestel- |
| 7 ⁴⁰ | bis 1,3 „ | 0 | gert bis das Vakuum gut ist. Der Ofen glüht schwach rot. Die Pumpen und Kühlan- |
| | | | sätze werden mit flüssiger Luft beschickt. |

Versuch 25. 8. 1924. (Fortsetzung.)

| Zeit | Heizstrom | Magnetfeld | $\frac{\partial \delta}{\partial s}$ | Bemerkungen |
|-----------------|-------------------|------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7 ⁴⁵ | 1,5 " | 200 000 | | Sodann wird die Stromstärke immer erst weiter gesteigert, wenn etwa abgegebenes Gas fortgepumpt ist. Beginn der Verdampfung. Wasserstrahlpumpe abgestellt. |
| 7 ⁵⁵ | 1,7 " | 200 000 | | |
| 8 ⁰⁰ | 1,7 " | 200 000 | | |
| 8 ⁰⁵ | 1,8 " | 200 000 | | |
| 8 ¹⁰ | 1,85 Amp. 50 Volt | 200 000 | | |
| 8 ¹⁵ | 1,85 " 50 " | 200 000 | | Schluß. |

Das Öfchen erkaltet langsam bei Aufrechterhaltung des Vakuums. Der Apparat wird 9¹⁵ mit trockener Luft gefüllt, das Plättchen herausgenommen und entwickelt. *Es ist keinerlei magnetische Beeinflussung zu erkennen.* Sodann wird ein neues Plättchen eingesetzt und — ohne den Ofenraum zu öffnen — wieder neu ausgepumpt und ein Kontrollversuch mit

Zinn ohne Magnetfeld

genau nach der gleichen Zeiteinteilung gemacht: 12¹⁰—1⁵⁰. Nachdem auch dieser Versuch entwickelt — *man erhält einen ganz geraden Strich gleicher Form wie beim ersten Versuch* — ist, wird das Zinnöfchen gegen das Kupferöfchen vertauscht und ein weiterer Kontrollversuch gemacht mit

Kupfer mit Magnetfeld.

| Zeit | Heizstrom | Magnetfeld | Bemerkungen |
|-----------------|--------------------|------------|-----------------------------|
| 5 ¹⁵ | 1,0 Amp. | 0 | Dauernd gepumpt. |
| 5 ⁵⁵ | 1,3 " | 0 | |
| 6 ⁰⁵ | 1,5 " | 0 | Wie vorstehend bei Zinn. |
| 6 ¹⁵ | 1,7 " | 200 000 | Kühlung mit flüssiger Luft. |
| 6 ²⁷ | | | Vakuum sehr gut. |
| 6 ³⁵ | 1,8 " | 200 000 | Starke Sauerstoffabgabe. |
| | | | Vakuum sehr gut. |
| 6 ³⁰ | 1,9 " | 200 000 | Beginn der Verdampfung. |
| 6 ³⁵ | 2,1 " | 200 000 | |
| 6 ⁴⁵ | 2,15 " | 200 000 | |
| 7 ⁰⁰ | 2,20 Amp., 52 Volt | 200 000 | |
| 7 ¹⁰ | 2,20 " 52 " | 200 000 | Schluß. |

Das Plättchen wird entwickelt, der Niederschlag erscheint sofort bei ganz schwacher Entwicklung dick, und zeigt an der regelmäßigen Aufspaltung, daß die Apparatur in Ordnung war.

§ 8. Absolute Bestimmung des Bohrschen Magneton.

Bereits früher wurden zwei Bestimmungen des Magnetonwertes mitgeteilt, welchen eine Genauigkeit von ± 10 Proz. zuerkannt wurde. Diese weite Fehlergrenze ist erst in zweiter Linie durch die kleine Aufspaltung bedingt, in erster Linie aber durch die Auseinanderziehung, Verbreiterung des Atomstrahls im magnetischen Kraftfeld, welche auf der verschiedenen Geschwindigkeit der Atome im Atomstrahl (Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung) beruht. Eine Homogenisierung ist ebensowenig möglich wie — wenigstens vorerst — eine *genaue* experimentelle Messung der Geschwindigkeiten oder Auswertung der Geschwindigkeitsverteilung. Doch scheint diese Frage jetzt der experimentellen Behandlung zugänglich.

Es wurden in der ersten Abhandlung die Gründe angegeben, welche berechtigen, für die Geschwindigkeit der Atome mittlerer Ablenkung den Wert

$$v = \sqrt{\frac{3,5 R T}{M}}$$

einzusetzen, worin R die absolute Gaskonstante $8,3 \times 10^7$, T die absolute Temperatur des strahlenden Dampftraumes und M das Molekulargewicht der Atomstrahlsubstanz bedeutet.

Da es nun gelang, gegen die früheren Versuche eine Aufspaltung von doppelter Größe auf eine viel größere Länge gleichmäßig stark zu erreichen, bei etwa gleicher Breite des Niederschlags, wurde ein solcher Versuch zum Zwecke einer neuen Magnetonmessung ausgeführt. Die Dicke des *abgestoßenen* Streifens (nur dieser kann, wie früher schon bemerkt, aus Gründen der mit der Verlagerung des Streifens sich ändernden Inhomogenität des Feldes zur Auswertung herangezogen werden) als Funktion der Entfernung von dem Niederschlag des — ohne Feld — unabgelenkten Streifens ist von der Art der Fig. 15. Es wurde als mittlere Ablenkung die beim Anblick im Mikroskop als natürlich und leicht einzustellen sich ergebende Strecke s in die Rechnung eingesetzt. Es ergibt sich dann aus der Sternschen Theorie des Versuchs für das magnetische Moment M

$$M^{-1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{s} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s} \right)_0 \cdot \frac{l^3}{3,5 R \cdot T} \left[1 + \frac{1}{12} \cdot \frac{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s} \right)_1 - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s} \right)_0}{s} \cdot \frac{M \cdot l^3}{3,5 R T} \right],$$

worin $\partial \Phi / \partial s$ die Inhomogenität des Feldes in Gauss·cm⁻¹ bei Eintritt (Index 0) des Atomstrahls in das Feld und Austritt (Index 1) nach Durchlaufen der Länge l des Feldes aus dem Feld und s die in vorstehendem Sinne gemessene Ablenkung bedeuten.

Es folgen die Daten des Versuchs.

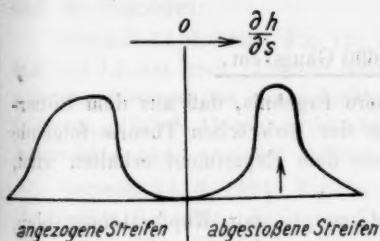


Fig. 15.

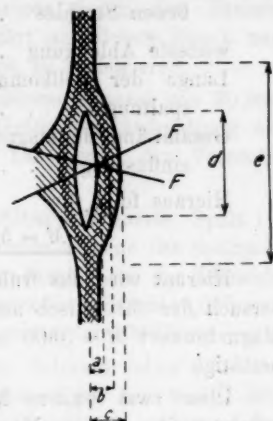


Fig. 16.

Silber. 5. XII. 1923.

Verdampfung 7^h bei 1020° ± 10° C., thermoelektrisch gemessene Temperatur, Schneidenlänge 47 mm, Schneidenwinkel 60°, auf 0,3 mm Breite abgeflacht.

| | Abstand der Spaltmitten von der Schneide | Breite der Spalte |
|----------|---------------------------------------------|----------------------------|
| I. Spalt | 0,32 mm | 0,10 × 0,2 mm ² |
| II. „ | 0,31 „ | 0,063 × 1,2 „ |

Fadenkreuzjustierung: Der Strahl läuft bis auf 0,03 mm Gesamtabweichung parallel zur Schneide.

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_0 = 13,4 \times 10^4 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_1 = 8 \times 10^4 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Dimensionen des Niederschlags (vgl. die obenstehende schematische Zeichnung Fig. 16¹) und die Mikrophotographie Fig. 17, Taf. IV).

1) Die beiden Schatten des Fadenkreuzes F sind in der schematischen Figur als dunkle Striche gezeichnet.

| | |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Volle Öffnung der Aufspaltung | $2a = 0,1 \text{ mm},$ |
| mittlere Ablenkung des abgesto- benen Strahles | $b = 0,21 \pm 0,01 \text{ mm},$ |
| weiteste Ablenkung | $c \sim 0,4 \text{ mm},$ |
| Länge der vollkommenen Auf- spaltung | $d = 1,2 \text{ „}$ |
| Gesamtlänge der magnetischen Be- einflussung | $e = 2,3 \text{ „}$ |

Hieraus folgt für

$$M = 5690 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}.$$

Hiermit wird das frühere Ergebnis, daß aus dem Silber-
versuch der theoretisch aus der Bohrschen Theorie folgende
Magnetonwert $M = 5600$ aus dem Experiment erhalten wird,
bestätigt.

Über zwei weitere Messungen mit Kupferatomstrahlen,
welche zu dem gleichen Magnetonwerte führen, wird im folgenden
Paragraphen berichtet werden.

§ 9. Magnetische Atommomentbestimmungen.

a) Kupfer, Silber, Gold.

Silber. Nachdem die soeben mitgeteilten Untersuchungen
das frühere Ergebnis vollkommen bestätigt hatten, wurde von
nun an Silber als Kontrollsubstanz genommen, um die Apparatur
zu prüfen und vor allem um das inhomogene Magnetfeld aus-
zumessen. Es liegen 12 Aufspaltungsmessungen von Silber
vor, von welchen keine auch nur durch die geringste Besonder-
heit sich von den früheren veröffentlichten Bildern unter-
scheidet. Vor allem war bei einer Aufnahme so viel Silber
verdampft worden, daß der aufgespaltene Niederschlag schon
ohne Entwicklung sichtbar war; trotz starker Entwicklung kam
nicht der geringste Niederschlag in der Mitte zum Vorschein,
so daß man nun mit großer Sicherheit das Fehlen von solchen
Stellungen der Momentachse im Magnetfeld behaupten darf,
in denen diese senkrecht zu der magnetischen Kraft steht.
Von diesen Silberversuchen seien noch zwei hier veröffentlicht
(Fig. 18 und 28c auf Taf. IV), weil sie mit ganz verschiedenen
Feldverteilungen gewonnen sind. Die Mitte des Feldes ist

durch einen sehr dünnen Quarzfaden markiert, welcher an der Schneide angebracht war. Nachdem einmal mit Fadenkreuz justiert ist, ersetzt man dieses besser durch den dünnen Faden, welcher das Bild weniger stört und dessen Zweck nur ist, die Mitte des Feldes automatisch zu registrieren.

Beide Versuche sind mit dem kleinen Apparat von 30 mm Schneidelänge gemacht. Aus der Größe der Aufspaltung ergeben sich die Inhomogenitäten. Die Daten der Versuche sind die folgenden:

Versuch 11. 8. 1924, Fig. 18: Scharfe Schneide, Spalt im Spaltpol 1,2 mm breit, Abstand Schneide—Ebene des Spaltpols 1,2 mm. Abstand des unabgelenkten Strahls von der Schneide 0,26 mm. Mittlere Ablenkung des abgestoßenen Strahls 0,075 mm. Niederschlag nicht entwickelt. Inhomogenität 120 000 Gauss·cm⁻¹.

Versuch 14. 8. 1924, Fig. 20c: Schwach (etwa 0,15 mm) abgeflachte Schneide, Spalt im Spaltpol 1,2 mm breit. Abstand Schneide—Ebene des Spaltpols 0,6 mm. Abstand des unabgelenkten Strahls von der Schneide 0,26 mm. Verdampfungstemperatur 1400° absolut. Mittlere Ablenkung des abgestoßenen Strahls 0,12 mm. Inhomogenität 200 000 Gauss·cm⁻¹.

Die letzte Figur zeigt, daß die Aufspaltung sich auf eine viel größere Länge (0,8 mm) erstreckt und auf ihr merklich gleichmäßig groß ist. Diese günstige Anordnung wurde daher für fast alle folgenden Versuche beibehalten.

Kupfer. Reines Elektrolytkupfer wurde zunächst im Vakuum geschmolzen und erstarren gelassen. Sodann wurde das Ofchen zertrümmert, das Metall in kleine Stückchen zerschnitten und etwa 0,5 g in ein Öfchen gebracht. Diese Füllung reicht für vier Versuche. Wenn bei schwacher Rotglut kein Wasserdampf mehr abgegeben wurde, wurden Kühlgefäße mit flüssiger Luft beschickt. Über etwa 650° erfolgte dann eine mehr oder weniger starke Sauerstoffabgabe, indem das beim Lagern des Kupfers sich bildende Oxyd reduziert wird. Etwa beim Schmelzpunkt beginnt schwächste Verdampfung; es wurde bei rund 1700° absolut etwa eine halbe bis eine Stunde lang verdampft. Verdampfte man in 20 Minuten die gleiche Menge (also bei höheren Temperaturen), so wurde der Niederschlag unscharf.

Fig. 19 zeigt einen Versuch, welcher ganz schwach mit Silber entwickelt wurde, um eine bessere Mikrophotographie davon herstellen zu können. Im ganzen sind 5 Kupferversuche gemacht, davon zwei im direkten Wechsel mit Silberversuchen, so daß diese zu einer relativen Messung des magnetischen Moments des Kupferatoms verwendet werden können. Nach der obenstehenden Formel (S. 184) müssen bei gleichen geometrischen Abmessungen und Feldwerten ($\partial \mathcal{H} / \partial s = 200000 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^{-1}$) die Ablenkungen sich umgekehrt wie die Verdampfungstemperaturen verhalten. Das Verhältnis der letzteren war

$$\frac{T_{\text{Kupfer}}}{T_{\text{Silber}}} = 1,2.$$

Die Daten der Kupferversuche sind

| | Versuch 25. 8. 1924 | Versuch 16. 8. 1924 |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Aufspaltungsstrecke breit . . | $\pm 0,013 \text{ mm}$ | $\pm 0,02 \text{ mm}$ |
| lang . . | 0,75 " | 0,75 " |
| Mittlere Ablenkung des ab- | | |
| gestoßenen Strahls . . . | 0,092 " | 0,10 " |

Zum Vergleich wurde der beste Silberversuch herangezogen, der eine Ablenkung von 0,12 mm ergeben hatte.

Das Verhältnis der gemessenen Ablenkungen bei den zwei Versuchen

$$\frac{s_{\text{Silber}}}{s_{\text{Kupfer}}} = 1,2 \text{ bzw. } 1,3, \text{ Mittel } 1,25.$$

Berücksichtigte man die für Kupfer geringere Korrektur wegen der kleinen Veränderung der Inhomogenität bei der kleineren Ablenkung längs des Weges im Feld, so wurde die Übereinstimmung besser. Doch führte man die Rechnung nicht aus, um keine nicht vorhandene Genauigkeit des Experiments vorzutäuschen. Die übrigen drei, mit anderen Anordnungen ausgeführten Versuche ergaben stets eine ganz gleichartige Aufspaltung.

Gold. (Fig. 20, Taf. IV.) Es sind 3 Versuche mit Magnetfeld ausgeführt, davon einer mit einer früheren Apparatur und zwei wechselweise mit einem Silberversuch. Die Aufspaltung dieser beiden Versuche wurde zu 0,09—0,10 mm, also im Mittel 0,095 mm gemessen. Die Verdampfungstemperatur

wurde nicht bestimmt. Jedoch ist diese zu schätzen als nur wenig höher als die Kupferverdampfungstemperatur, da beide Metalle in ganz gleichen Öfchen verdampft wurden, Gold mit 142, Kupfer mit 139 Watt Öfchenbelastung. Die 25 Proz. geringere Aufspaltung als Silber entspricht also dem reziproken Verhalten der Verdampfungstemperatur. Das normale Goldatom hat ebenfalls ein Bohrsches Magneton. Hiermit ist bewiesen, daß die in der ersten Spalte des periodischen Systems stehenden Elemente Kupfer, Silber, Gold, ein magnetisches Moment haben, welches für alle den von der Quantentheorie geforderten Wert hat. Die Einstellung der Atome im Feld erfolgt gemäß der Richtungsquantelungstheorie.

b) Thallium.

Mit Thallium sind bisher nur die schon a. a. O. II. mitgeteilten Versuche ausgeführt. Das Ergebnis, eine schwache Verbreiterung im Felde, läßt auf eine geringe magnetische Beeinflussung schließen. Die Verbreiterung und das Fehlen nicht abgelenkter Atome ist leicht sicher zu stellen, weil hiermit eine sofort in die Augen fallenden Intensitätsverminderung des unentwickelten Bildes im Inhomogenitätsbereich einhergeht.

c) Zinn.

Mit Zinn waren früher (a. a. O. II.) zwei Versuche gemacht, welche eine sichere Entscheidung nicht gestatteten. Nun sind sieben weitere Versuche, darunter einer ohne Feld, abwechselnd mit Kontrollmessungen mit Silber und Kupfer ausgeführt worden. Wie in der vorläufigen Notiz mitgeteilt, verbreiterten sich die Sn-Niederschläge mit längerer Entwicklung recht beträchtlich. Dies kam, wie sicher aufgeklärt ist, durch zu hohe Strahldichte. Zinn ist zunächst mit einer Oxydschicht bedeckt, welche die Atome nicht hindurch läßt. Man muß auf über 1200° erhitzen, bis merkliche Verdampfung eintritt. Dann nimmt die Verdampfung plötzlich ganz außerordentlich zu, man muß die Temperatur des Öfchens um 200—300° erniedrigen. Offenbar wird das Oxyd im Hochvakuum reduziert oder durch das Hin- und Herlaufen des geschmolzenen Zinns im Öfchen¹⁾ mechanisch entfernt. Bei schnell hintereinander

1) Vgl. E. Tiede u. E. Birnbräuer, Ztschr. f. anorgan. Chem. 87. S. 129. 1914.

folgenden Versuchen ohne neue Beschickung des Öfchens fällt die anfängliche Überhitzung fort, die Oberfläche oxydiert sich an der Luft nur langsam. Alle Versuche ergaben nun eindeutig *keine* Beeinflussung des Atomstrahls durch das Magnetfeld: Fig. 21 auf Taf. V gibt einen Versuch mit Feld.

Überraschende Bilder ergaben sich bei Verdampfung mit sehr hoher Strahldichte (Fig. 22, Taf. V). Bei der Entwicklung des unsichtbaren Niederschlags erschien fast momentan ein Profil des ganzen Feldraumes; die hintereinander herlaufenden Atome stören sich, der Atomstrahl verbreitert sich und „photographiert“ so als Schattenbild das Profil der Polschuhe. Der eigentliche Strich, das Spaltbild selbst, erscheint dabei als Negativ, es entwickelt sich nicht. Gleichzeitig sieht man auch aus dieser Photographie — die mit Magnetfeld $200000 \text{ Gauß cm}^{-1}$ aufgenommen —, daß das Spaltbild vollkommen glatt an der Schneide vorbeiläuft, also keine Beeinflussung vorhanden ist.

d) Blei.

Zu den 5 Versuchen mit $100000 \text{ Gauß cm}^{-1}$ der a. a. O. II Mitteilung wurden zwei weitere mit starkem Feldgefälle hinzugefügt. Die Fig. 23 auf Taf. V gibt einen *ohne Entwicklung* erhaltenen Niederschlag; um ihn genügend dick zu bekommen, mußten 2 Verdampfungsversuche auf dasselbe Plättchen ausgeführt werden. Dies ist mit der Anordnung ohne irgendwelche Bedenken möglich, da das Plättchen relativ zum Feld starr gehalten ist. Man kann aber die erforderliche Menge nicht in einem Versuch verdampfen, da der Spalt völlig zuwachsen würde. Das Niederschlagsplättchen aus $0,2 \text{ mm}$ dickem Spiegelglas ist mit flüssiger Luft gekühlt. Das frühere Ergebnis: *Keine Einwirkung des Magnetfeldes* ist also völlig bestätigt.

e) Antimon und Wismut.

Es wurden 5 Versuche mit *Antimon* ausgeführt, davon drei mit Magnetfeld $200000 \text{ Gauß cm}^{-1}$. Die Verdampfungstemperatur lag zwischen 400 und 500° C , das Auffangeplättchen war mit flüssiger Luft gekühlt. Fig. 27 zeigt einen Versuch mit Feld. Der Niederschlag war ohne Entwicklung gut sichtbar als gerader Strich. Während der ohne Feld aufgenommene

Niederschlag nicht verdickt wurde, entwickelte man den mit Feld, um eine eventuelle schwache Beeinflussung doch sichtbar zu machen: Der Strich blieb absolut gerade; es tritt keinerlei Beeinflussung des Strahls durch das Feld ein. Bezüglich der Frage, ob der Strahl aus Atomen oder Molekülen besteht, siehe das folgende Kapitel.

Auch *Wismut* wurde auf gekühlten Plättchen aufgefangen. Es ergab sich stets — 7 Versuche mit Feld und Kontrollversuch mit Silber — außer dem unabgelenkten Strahl ein außerordentlich stark angezogener Strahl. Fig. 25, 26 auf Taf. V zeigt zwei Bilder. Eine nähere Diskussion sei zurückgestellt, bis weitere Versuche vorliegen. Auch hier sei nochmals auf die äußerst auffallende Entwicklungsanomalie hingewiesen: im durchfallenden Licht ist die Mitte des unabgelenkten Strahles hell, begrenzt von dunklen Rändern: *sicherlich keine Aufspaltung!* Und weiterhin sieht man sehr deutlich das Herauslaufen des abgelenkten Strahls aus dem unabgelenkten an der Verminderung der Niederschlagsdichte.

f) Nickel.

Mit Nickel (chemisch reines Metall von W. C. Heraeus, Hanau, vakuumgeschmolzen) wurden 11 Versuche gemacht, darunter zwei ohne Magnetfeld. Verdampft wurde $1\frac{1}{4}$ bis 2 Stunden bei einer Heizung von etwa 130 Watt; das entspricht einer Temperatur von rund $1400-1500^{\circ}$; gemessen wurde die Temperatur nicht. Die Inhomogenität bei 2 Versuchen war 100000, bei den übrigen 200000 Gauß cm^{-1} . Sämtliche Niederschläge mußten entwickelt werden, jedoch kam das Bild stets nach sekundenlanger Entwicklung schon ganz stark heraus. *Alle mit Magnetfeld gemachten Aufnahmen zeigten eine außerordentlich starke Beeinflussung des Atomstrahls durch das Feld:* Der Niederschlag war zunächst nach beiden Seiten sehr stark verbreitert, so daß sich stets die Konturen der Magnetpole abzeichneten. Da die Verteilung der Inhomogenität bei dem weiten (1,1 mm) Abstand der Polschuhe zu ungünstig ist, ergab sich in der Mitte nur ein kurzer dicker vorwaschener Klecks. Es wurden daher die neun übrigen Versuche mit dem engen Abstand gemacht, wo sich eine starke Beeinflussung des Silberatomstrahls auf über 1 mm Länge

ergeben hatte. Schon der erste Versuch mit dieser Anordnung zeigte deutliche Struktur: der mittlere verbreiterte Teil ließ deutlich 3 Intensitätsmaxima erkennen, die bei einem Versuch, Fig. 28a auf Taf. IV, sich auch recht gut entwickelten. Es sei dieser Versuch besprochen an Hand eines stark schematisierten Bildes, Fig. 27. Man erkennt zunächst die beiden Polschuhe mit dem Quarzfaden.

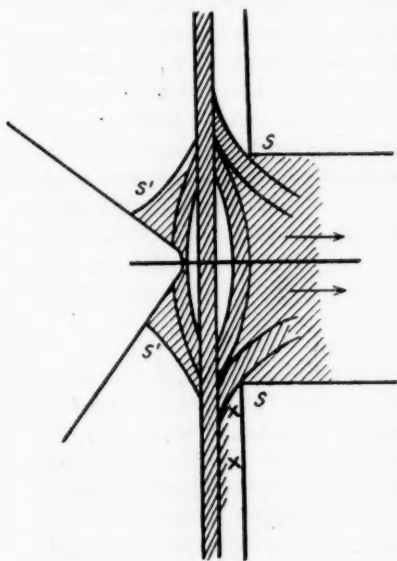


Fig. 27.

Der eine Teil des Spaltpol-schuhes war etwa 0,25, der andere etwa 0,17 mm von der Mitte des Strahls entfernt. Bei der Entwicklung des Niederschlags erscheinen zuerst die beiden Enden und sofort darauf drei diskrete Striche in der Mitte, davon einer an Stelle des unabgelenkten Strahles. Bei stärkerer Entwicklung *verbreitern* sich die beiden Enden und die beiden abgelenkten Strahlen, während der mittlere Streifen scharf bleibt. Es entstehen dann erst die beiden breiten Schwänze *ss* gegenüber den Ecken des Spalt-poles, welche sich nun aber sehr schnell dick ent-

wickeln, sowie die ausgezogenen Verbreiterungen am Schneiden-pol *s's'*.

Die Mikrophotographie zeigt außer dem Schatten des Fadens in der Mitte noch einen Schattenstrich gerade an der Grenze der Aufspaltung, welcher von einem kleinen Faden an der einen Ecke des Spalt-pols herrührt (zu dessen Markierung) und einem breiteren Schatteneinschnitt; letzterer rührt von einer Unebenheit des einen Teils des Spalt-pols her; und sein Auftreten zeigt, daß auch der Teil des Strahls, welcher in 0,15 mm Entfernung von dem flachen Polschuhteil entfernt

vorbei ging ($\times \times$ in der schemat. Fig. 27) schon durch das Feld ganz beträchtlich verbreitert ist. Das ohne Feld aufgenommene, gleichfalls sehr starke — wohl sogar stärker als der Magnetversuch — entwickelte Bild der Fig. 28b der Tafel zeigt die wahre Breite des unbeeinflussten Strahls und die Fig. 28c der Tafel gibt einen unmittelbar anschließend an die beiden Nickelversuche ausgeführten Silberversuch mit Feld, bei welchem höchstens eine nur sehr geringe Verbreiterung der beiden Enden vorhanden ist.

Werden die Niederschläge noch stärker entwickelt, so verbreitert sich der *abgestoßene Strahl* zu einem fast 3 mm breiten Schwanz (\curvearrowright der schematischen Figur), in dem aber bis jetzt keine Struktur mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Die beiden Schwänze (schematische Fig. s, s') gegenüber den Ecken des Spalt Pols müssen wohl als Ablenkung in der da recht beträchtlichen Inhomogenität angesehen werden, man möchte in ihnen also vorerst nicht eine Andeutung eines weiteren Aufspaltungsgliedes sehen; für dieses scheinen aber die in ihrer Ausdehnung durch die Schneide begrenzten Schwänze s' s' der schematischen Figur zu sprechen.

Die Verbreiterung \rightarrow des Atomstrahls spricht ebenfalls für die Anwesenheit von Atomen mit sehr starkem Moment. Solche Atome werden schon nach kurzer Laufstrecke im Magnetfeld so stark abgelenkt sein, daß sie in den Ausschnitt des Spalt Pols kommen und in dem da herrschenden sehr schwachen Feldgradienten tangential weiter fliegen. Da sich über diese die Atome lagern, welche mit etwas schwächerem Moment erst nach größerer Laufstrecke so stark abgelenkt ist, ist klar, daß eine quantenmäßige Struktur verwischt sein muß. Die den abgestoßenen Atomen korrespondierenden angezogenen fallen auf die Schneide und gehen somit verloren. Man hat, bis jetzt leider ohne Erfolg, versucht, Aufspaltungsbilder mit klareren Einzelheiten zu bekommen; doch ist von weiteren etwas modifizierten Versuchen Aufklärung zu erhoffen.

Von den 9 Versuchen zeigen drei sehr deutlich die drei diskreten Strahlen, andere nur die ganz starke Verbreiterung; ein gutes Bild zu erhalten, hängt vom Zufall ab, es muß gerade eine bestimmte Niederschlagsdicke erreicht sein; die Entwicklung eines feines Striches hängt nämlich stark davon

ab, ob in seiner Nähe auch Kristallisationskerne liegen: hat man — wie bei Nickel — schmale und breite belegte Flächen nebeneinander, so entwickeln sich letztere viel schneller, auch wenn erstere dicker belegt sind.

Die Ausmessung des abgelenkten Streifens, unter dem Mikroskop an dem Originalplättchen gut möglich, ergibt eine Verlagerung desselben um etwa 0,18 mm, gegen 0,12 mm bei dem Silberversuch.

g) Eisen.

Die Verdampfung von Eisen in genügender Strahldichte verlangt Temperaturen solcher Höhe, welche ein Öfchen nur einmal aushält. Das Öfchen muß immer mit Al_2O_3 dick ausgestrichen sein, da die Marquardtsche Masse durchfressen wird. Die Verdampfungstemperatur lag wesentlich über dem Schmelzpunkt des reinsten, vakuumgeschmolzenen Elektrolyteisens (von Herrn Dr. F. Specketer von Griesheim-Elektron freundlichst zur Verfügung gestellt); die Marquardtsche Masse selbst wurde so weich, daß das Öfchen sich deformierte (Energiezufuhr 190—200 Watt); es hielt meist 2 Stunden. Der Niederschlag war bei allen 4 Versuchen zunächst unsichtbar, erschien aber im Entwickler *schnell zunächst als feiner gerader Strich gleichmäßiger Stärke*, zu dünn, um photographisch aufgenommen werden zu können; mit fortgesetzter Entwicklung zerreißt der anfänglich zusammenhängende Strich in einzelne Flecken, welche sich nur schwach verstärken. Fig. 29 auf Taf. V zeigt ein solches Bild.¹⁾ Es ist so lange weiter entwickelt worden, bis das Plättchen stark verschleierte. Man erkennt aber doch deutlich an der mit dem Pfeil bezeichneten Stelle das gerade Durchlaufen des Strichs durch den Inhomogenitätsbereich. Es wurde niemals weder eine Verbreiterung, noch eine Intensitätsverminderung an dieser Stelle beobachtet, so daß eine *magnetische Beeinflussbarkeit des Eisenatoms bisher nicht festgestellt werden konnte*.

§ 10. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wir besprechen zunächst die Versuche, welche ein eindeutiges und endgültiges Ergebnis geliefert haben. Das sind

1) Sämtliche Originale sind natürlich viel deutlicher!

zunächst die Metalle *Kupfer, Silber, Gold*, deren vollständig übereinstimmendes Verhalten oben bereits diskutiert wurde: nicht nur *qualitativ* ergibt sich eine Aufspaltung des Atomstrahls in zwei Strahlen, deren einer im Sinn der Kraftlinien, deren anderer im Gegensinn der Kraftlinien abgelenkt wird. Auch *quantitativ* folgt aus der Größe der Aufspaltung ein gleiches wirkendes magnetisches Moment der Atome. Da an der Einatomigkeit¹⁾ des Dampfes nicht gezweifelt werden kann (durch Dampfdichtemessungen scheint diese allerdings nur für Silber nachgewiesen), gehört das Moment zum Normalzustand. Die Aufspaltung in gleich große Anzahl angezogener und abgelenkter Atome war bereits a. a. O. II nachgewiesen. Diese Atome zeigen also ganz das Verhalten, welches die Richtungsquantelungstheorie von einquantigen Atomen oder allgemeiner solchen Atomen mit einem scheinbaren (effektiven) Moment von einem Magneton verlangt.

Thallium verdampft gleichfalls einatomig. Wenn auch vorerst davon abgesehen wurde, quantitative Messungen auszuführen, so steht doch qualitativ die geringe magnetische Beeinflussung mit den Aussagen der erweiterten Richtungsquantelungstheorie und dem spektroskopisch bekannten Normalzustand in Übereinstimmung.

Bleidampf ist gleichfalls einatomig und von *Zinndampf* kann dasselbe angenommen werden. Beide erleiden mit Sicherheit keine Beeinflussung durch das Magnetfeld. Die Blei- und Zinnatome im Normalzustand sind also unmagnetisch. Auch bei stark exponierten Aufnahmen, besonders mit Zinn ausgeführt, sind keine abgelenkten Atome zu sehen, die Konturen des Niederschlags sind im Bereich stärkster Inhomogenität vollkommen glatt ohne eine Andeutung eines Auslaufens oder einer Intensitätsverminderung oder einer Verbreiterung. Der Nachweis der Unbeeinflusstheit der Pb-Atome ist besonders dadurch recht sicher, daß die Atome bei viel niedriger Temperatur als Silber und Kupferatome verdampft werden. Die Größe der Ablenkung ist nämlich *cet. par.* der Verdampfungstemperatur umgekehrt proportional. Bei Sn hätte $\pm \frac{1}{2}$ Magneton

1) Zur Diskussion der Einatomigkeit im folgenden siehe H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 56. S. 320. 1908.

sicher nachgewiesen werden können, dagegen würde $\pm \frac{1}{2}$ M. wohl vorläufig der Wahrnehmung entzogen.

Wismut- und Antimondampf enthält zweifellos auch Moleküle. Dies folgt aus Messungen der Dampfdichte (Molekulargewichtsbestimmungen) von Biltz und von v. Wartenberg¹⁾ mit Antimon und von Crafts und von v. Wartenberg mit Wismut. Wismutdampf enthält neben Mehrfachmolekülen²⁾ auch Atome, während Antimondampf offenbar keine oder nur wenige Atome und kompliziertere Moleküle als Doppelmoleküle enthält. Das ist in Übereinstimmung mit Grotrians³⁾ Untersuchungen über die Linien- und Bandenabsorption von Wismut und Antimon. Aus diesen Gründen ist eine endgültige theoretische Deutung der Bi- und Sb-Versuche unmöglich. Man muß versuchen, überhitzten Wismut- und Antimondampf herzustellen, da oberhalb 2000° C. die Dämpfe einatomig sind. Bei Antimon ist wieder auf die Sicherheit des Ergebnisses hinzuweisen, da es bei sehr niedriger Temperatur verdampft.

Nickeldampf wird ebenfalls als einatomig angesehen. Das Nickelatom im Normalzustand hat ein magnetisches Moment von mehreren Einheiten. Sicher nachgewiesen sind Einstellungen, welchen 0 und $\pm i$ Magnetonen (i etwa gleich 2) entsprechen, wahrscheinlich — wie oben schon an Hand der Aufnahmen diskutiert — ist das Gesamtmoment des Nickelatoms größer als 2 oder sind auch Atome noch höheren Moments da. Dieses Ergebnis bringt zwei neue Bestätigungen der Richtungsquantelungstheorie: Einmal ist auch hier eine Aufspaltung in einen angezogenen und einen abgelenkten Teil vorhanden und zweitens ist die bei geradzahligen Momentzahlen verlangte „Nullstellung“ vorhanden. Außerdem ist das Auftreten der Nulllinie aus den Aussagen des spektroskopischen Wechselsatzes zu erwarten. Nickel ist das erste Beispiel, in dem ein „Multiplett“ direkt durch den Atomstrahlversuch nach-

1) Lit. und Näheres s. H. v. Wartenberg, a. a. O. Molekulargewicht des Antimon bei 1640° C. 284 (statt 120), des Wismuts bei 1650° C. 350 (statt 208).

2) Man kann schätzen, daß etwa 20 Moleküle im Atomdampf (oder umgekehrt) sich in unserem Bild noch *nicht* als Niederschlag bemerkbar machen würden.

3) W. Grotrian, Zeitschr. f. Physik 18. S. 169. 1923.

gewiesen ist. Es ist zu hoffen, mit etwas geänderter Methodik ein vollständigeres Aufspaltungsbild zu erhalten.

Eisendampf wird als einatomig angesehen. Da eine Beeinflussung durch das Magnetfeld nicht gefunden werden konnte, ist das Eisenatom im Normalzustand unmagnetisch. Besonders auffallend scheint, daß von den nach der optischen Analyse des Spektrums¹⁾ zu erwartenden magnetischen Zuständen, welche dem Normalzustand energisch außerordentlich nahe benachbart sind, im Atomstrahlversuch nichts wahrgenommen wird. Wenn auch diese Versuche noch weiterer Vervollkommenung bedürfen, so scheint doch auch der Hinweis erlaubt, daß die Spektrumanalyse und die Absorptionsmessungen deshalb einstweilen unvollkommen sind, weil sich letztere Messungen nur bis etwa 2500° A. erstrecken, bedeutend stärkere Absorptionen aber unterhalb 2200° A. liegen.²⁾

Verfasser möchte auch an dieser Stelle in aufrichtiger Dankbarkeit der Stifter gedenken, welche die Ausführung dieser Untersuchung ermöglichten: Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und ihrer beiden Ausschüsse, dem Hoshi- und dem Elektrophysikausschuß, dem K-W-Institut für Physik, Hrn. Kommerzienrat E. Zentz in München, der Firma Messer & Co. in Frankfurt a. M.

Besonderer Dank gebührt Hrn. A. C. Cilliers aus Stellenbosch (Südafrika) für seine erfolgreiche Mitarbeit bei den Vorversuchen und dem Institutsmechanikermeister Hrn. Adolf Schmidt für seine stete Hilfe.

Frankfurt a. M., Physikal. Institut, September 1924.

1) W. Grotrian, H. Gieseler u. W. Grotrian, O. Laporte.

2) Noch unveröffentlichte Untersuchungen des Verfassers.

(Eingegangen 7. Oktober 1924.)

**5. *Über einige Anwendungen von Thermoelementen
in der Meßtechnik der chemischen Großindustrie;*
von P. Gmelin.**

Ein registrierender Heizwertmesser. Ein Registrierapparat mit Alarm zum Nachweis von Sauerstoff in Wasserstoff, in Stickstoff und in Wasserstoff-Stickstoffgemischen.

Der Aufforderung, als Paschenschüler für die vorliegende Festnummer einen Beitrag aus dem Gebiete der technischen Physik zu liefern, kommt der Verfasser mit besonderer Freude nach, weil er ein gut Teil der Erfahrungen, die zur Durchführung der hier beschriebenen Methoden notwendig waren, seinem hochverehrten Lehrer verdankt, der bekanntlich die großen Vorzüge der Thermoskule vor anderen Meßgeräten für feine Temperatur- und Strahlungsmessungen schon frühe erkannt und ihre Empfindlichkeit aufs höchste Maß gesteigert hat.

Die quantitative Überwachung und die Sicherung der zur Ammoniaksynthese nach Bosch-Haber notwendigen Gas-erzeugungs-, Reinigungs- und Kompressionsbetriebe nebst den dazugehörigen Kraftzentralen erfordert die dauernde Mitarbeit des wissenschaftlichen technischen Physikers. Neben der Erforschung der vielen, für den chemischen Prozeß lebenswichtigen physikalischen Vorgänge ist die Schaffung objektiv und selbsttätig aufzeichnender Meßapparate zur Verteilung der benützten Energien und Gasmengen auf die einzelnen Stufen des Prozesses und zur Kontrolle der Zusammensetzung der Gasgemische, ihrer Verunreinigungen und explosionsgefährlicher Beimengungen eine seiner wichtigsten Aufgaben. Bei der Durchführung der letztgenannten Aufgaben hat sich die Anwendung von Thermoströmen in vielen Fällen als die beste, ja häufig als praktisch einzig mögliche Lösung ergeben. Im folgenden sollen zwei praktisch mit gutem Erfolg durchgeführte Anwendungen kurz beschrieben werden und zwar:

I. Ein Apparat zur Registrierung des Sauerstoffgehalts von Wasserstoff und Wasserstoff-Stickstoffgemischen und Stickstoff.

II. Ein registrierender Heizwertmesser für brennbare Gasgemische.

I. Apparat zur Registrierung des Sauerstoffgehalts von Wasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff-Stickstoffgemischen.¹⁾

1. *Zweck des Apparates.* Die chemischen Analysemethoden, und mögen sie noch so sicher und empfindlich sein, sind nicht ausreichend, sobald es gilt, gewisse Veränderungen in der Zusammensetzung eines fortlaufend hergestellten chemischen Produktes sofort zu bemerken. Das Bedürfnis, sofort eine Analyse zu haben, ist in der chemischen Industrie sehr vielseitig vorhanden, besonders in den Betrieben, wo Gase hergestellt und verarbeitet werden. Ohne auf einzelne Beispiele einzugehen, mögen hier als Gruppenbeispiele genannt werden: Die quantitative Verfolgung der Zusammensetzung von Gasgemischen, das Auftreten bestimmter Verunreinigungen und die Bildung explosibler Gemische. Der letztgenannte Fall ergab als wichtigster den Anlaß zur Ausbildung des hier beschriebenen Apparates zunächst für registrierende Analyse von Elektrolytwasserstoff auf Spuren von Sauerstoff. Dabei wurden an den Apparat folgende Anforderungen gestellt:

1. Selbsttätige Aufzeichnung des Sauerstoffgehalts in beliebiger Entfernung vom Apparat.

2. Alarmanzeige der Überschreitung eines bestimmten Sauerstoffgehalts (z. B. 2 Proz.).

3. Alarmanzeige etwa auftretender Störungen des Apparates (z. B. Ausbleiben des zugeleiteten Gases).

4. Der Apparat sollte ohne wesentliche Abänderungen auch allgemein brauchbar sein für Bestimmung des Gehalts

1) Der Badischen Anilin- u. Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh. geschützt als „Verfahren zur Bestimmung des Gehalts von Gas- und Dampfgemischen an Bestandteilen, die exotherme Reaktionen eingehen“ ab 24. III. 1917 durch D. R. P. 303 986 (Erfinder: Verfasser) und als „Einrichtung zur Messung des Gehalts von Gas- und Dampfgemischen“ usw. wie oben ab 26. VI. 1919 durch D. R. P. 333 498. (Erfinder: H. Seiferheld, Paschenschüler und Verfasser.)

von Gas- und Dampfgemischen an Bestandteilen, die miteinander Reaktionen eingehen, außerdem zur fortlaufenden Registrierung des Sauerstoffgehalts von Stickstoff wie er nach dem Lindschen Verfahren gewonnen wird.

2. *Prinzip des Apparats.* Zur Erfüllung der Forderungen 1—3 kam nur ein elektrisches Anzeigeinstrument in Betracht. Die vierte, Reaktionen der verschiedensten Art umfassende Forderung führte zur Ausnützung der betreffenden Reaktion der Bestandteile des Gemisches für die Anzeige in der Weise, daß die dabei auftretende (meist positive) Wärmetönung relativ verfolgt wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Reaktion (z. B. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$) an einer bestimmten Stelle eines mit konstanter Geschwindigkeit strömenden Probegasstroms durch Erhitzen und Einbringen eines die Reaktion beschleunigenden Katalysators (z. B. Platin) eingeleitet und fortlaufend aufrecht erhalten. Die Konzentration des Gemisches an dem betreffenden Bestandteil (z. B. Sauerstoff) wurde in der Weise aufgezeichnet, daß die Erhitzung des Katalysators mittels Thermoelementen laufend mit einem technisch durchgebildeten Millivoltmeter registriert wurde. Dabei wurde besonderer Wert darauf gelegt, den Katalysator und die Thermoelemente in möglichst beständiger, stets reproduzierbarer Form und mit möglichst kleiner Wärmekapazität herzustellen, um eine sichere und rasche Anzeige zu gewährleisten.

3. *Ausführung des Apparates für Sauerstoffanzeige in Elektrolytwasserstoff.* Der Apparat ist in Fig. 1 schematisch dargestellt, wie er für Elektrolytwasserstoff zuerst ausgeführt wurde. Der Wasserstoff tritt an dem Sicherheitsdruckregler R_1 vorbei durch die Glasdrossel D_1 , die mit Strömungsmanometer M_1 versehen ist, über die Hähne H_1 und H_2 durch das Wattefilter F und die Drossel D_3 in die Sicherheitstauchung T_1 und verzweigt sich über die beiden gleichen Drosseln D_4 und D_5 in die in dem elektrischen Ofen O_1 befindlichen Hartglasrohre A und A' , um schließlich durch die Sicherheitstauchung T_2 wieder vereinigt ins Freie zu strömen. In den Rohren A und A' befinden sich die unten näher zu beschreibenden Thermoelemente aus Kupfer- und Konstantandrähten mit den Lötstellen L und L' , geführt in gasdichten Röhrchen aus Marquardtscher Masse (hier nur je zwei gezeichnet, in

Wirklichkeit je acht). In *A* tragen die Marquardttröhrchen über den Lötstellen einen etwa 10—15 mm langen Nieder-

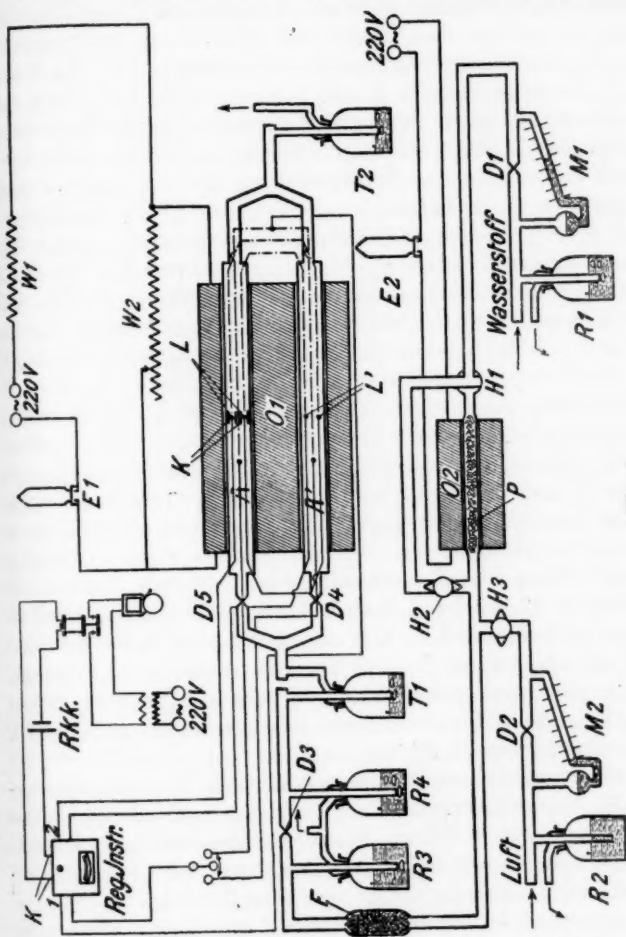


Fig. 1.

schlag aus reinem Platin, der als Katalysator für die Verbrennung $O_2 + H_2 = 2H_2O$ wirkt und die Reaktionswärme an die Lötstellen *L* abgibt, während bei den Lötstellen *L'* in *A'*

kein Platinniederschlag angebracht ist. Die Thermoelemente sind durch künstliches Altern bei etwa 400°C auf genau gleiche Empfindlichkeit gebracht, so daß sie in Gegenschaltung bei Abwesenheit von Sauerstoff in Wasserstoff am registrierenden Millivoltmeter keinen Ausschlag geben. Da die Empfindlichkeit der Anzeige sowohl von der in der Zeiteinheit zur Reaktion gebrachten Wasserstoffmenge als von der Reaktionstemperatur abhängt, sind beide Größen nach Möglichkeit konstant zu halten. Zur Konstanthaltung der Gasmenge dienen neben dem Sicherheitsdruckregler R_1 noch die Druckregler R_3 und R_4 , die durch eine Drosselstelle D_2 miteinander verbunden sind. Während durch R_4 dauernd ein kleiner Gasüberschuß herausperlt, ist in R_3 gerade so viel Sperrflüssigkeit (Öl), daß bei der geringsten Drucksteigerung das Tauchrohr in R_3 anspricht. Wenn also ein Druckstoß in der Leitung ankommt, so wird er in der Hauptsache in R_3 , der Rest vollends in R_4 abgefangen, so daß der Thermosäule ohne Nachregulierung stets ein sehr konstanter Gasstrom zugeführt wird. Die Gasmenge beträgt etwa 1 l pro Minute. Die Reaktionstemperatur wird dadurch innerhalb der Schwankungen der Zimmertemperatur konstant gehalten, daß man die unvermeidlichen Spannungsschwankungen des den elektrischen Ofen speisenden Netzes durch eine Eisenwiderstandslampe E_1 mit Wasserstofffüllung (z. B. bei der A. E. G. und Siemens-Halske käuflich) abgefangen werden, so daß die dadurch erreichte Konstanz der Ofenstromstärke die Einhaltung der konstanten Ofentemperatur garantiert. Die Abgleichwiderstände W_1 und W_2 dienen zur Einstellung der günstigsten Ofentemperatur (z. B. 350°C bei etwa 1 Amp. in E_1).

Zum Aufzeichnen des Sauerstoffgehalts wird ein registrierendes Millivoltmeter mit zwei Anschlüssen (Zweifachschreiber von Hartmann & Braun, Frankfurt) verwendet. An den Anschluß 1 ist die Thermosäule, an 2 ein Thermoelement angeschlossen, das die kurz vor den Lötstellen L bzw. L' herrschende Ofentemperatur anzeigt. Obwohl die Eisendrahtlampe E_1 normale Schwankungen der Netzspannung abfängt, ist die Anzeige des Apparates außerdem von groben Störungen im Netz abhängig. Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Ofentemperatur mitzuregistrieren. Außerdem ermöglicht diese

zweite Anzeige die Betätigung eines Alarms beim Sinken der Ofentemperatur unter den Reaktionstemperaturbereich (z. B. bei Ausbleiben des Stroms). Der Alarmkontakt ist nun so angebracht, daß er sowohl beim Überschreiten des höchst zulässigen Sauerstoffgehalts (z. B. 2 Proz.) als beim Unterschreiten der genannten Reaktionstemperatur (z. B. 320°) anspricht; er wird durch die Schneide des Zeigers und einem am Fallbügel angebrachten Nickelblechstreifen gebildet. Die Empfindlichkeit des Apparats ist so gewählt, daß 1 Millivolt = 1 Proz. Sauerstoff. Der Kontaktstreifen überdeckt dann für obiges Beispiel den Bereich von 2 bis etwa 15 Millivolt. Zur Erreichung höchster Sicherheit ist außerdem eine Alarmierung beim Ausbleiben oder bei zu starkem Anschwellen des Gasstroms notwendig. Die dafür geschaffene Vorrichtung ist in Fig. 2 eingezeichnet, wo das geeignet belastete Glockenmanometer *M* eine Metallscheibe *s* zwischen zwei Kontakten k_1 und k_2 spielen läßt, die beim Anschwellen bzw. Ausbleiben des Gasstroms berührt werden und mittels Relais den Alarm betätigen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der so gesicherte Apparat allen praktischen Anforderungen eines Elektrolytwasserstoffbetriebs genügt und ohne besondere Wartung sehr zuverlässig anzeigt.

4. Der Registrierapparat für Sauerstoff in Lindestickstoff.

Derselbe Apparat konnte mit Erfolg auch zum Nachweis von Sauerstoff von 0,1—2 Proz. in einer Sticksoffanlage nach Linde benützt werden, indem der zur Erzeugung der Temperaturerhöhung notwendige Elektrolytwasserstoff aus einem für 2 Tage ausreichenden Gasometer von etwa 200 l Inhalt dem Stickstoff kurz vor dem Analysenapparat in konstantem Strom zugegemischt wird. Der Wasserstoffzusatz wird so bemessen, daß er zur Verbrennung des Höchstgehalts an Sauerstoff mit einem kleinen Überschuß ausreicht, z. B. für 2 Proz. O_2 etwa 5 Proz. H_2 . Dabei ist es notwendig, den Elektrolytwasserstoff von seinem gewöhnlich einige Zehntelprozente betragenden Sauerstoffgehalt durch Überleiten über Palladiumasbest bei $350^{\circ} C$ im elektrischen Ofen O_2 zu befreien (vgl. Fig. 2). Die Anordnung für Stickstoff ist im übrigen dieselbe wie die in Fig. 1 für Wasserstoff, nur ist noch eine Dosierungsdrossel D_3 nach dem Ofen O_2 vorgesehen. Außerdem ist der Reak-

tionsofen durch Unterbringung aller Thermolemente in einem einzigen Rohr wesentlich vereinfacht. In Fig. 3 ist ein Schaltbild der dafür konstruierten Thermosäule nebst einem Bild

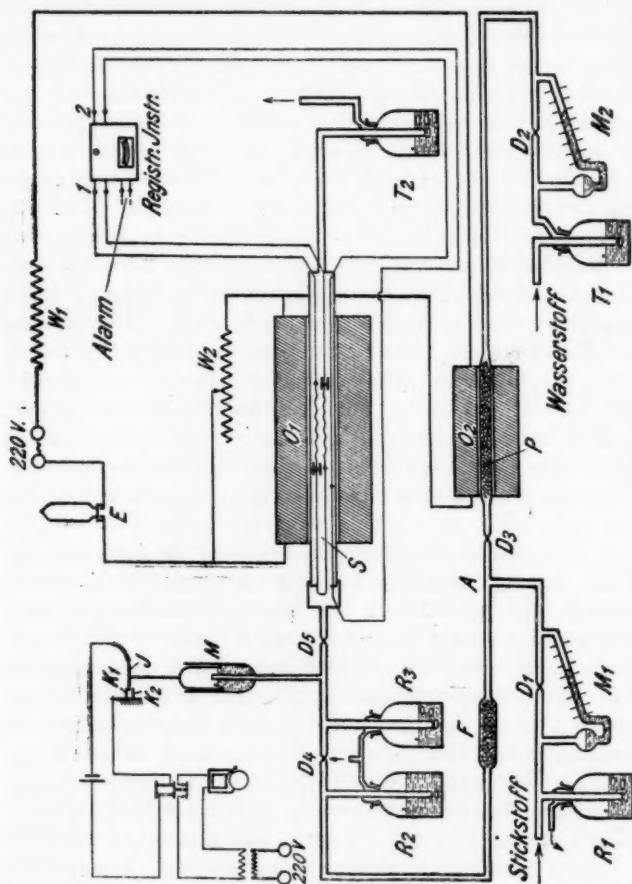


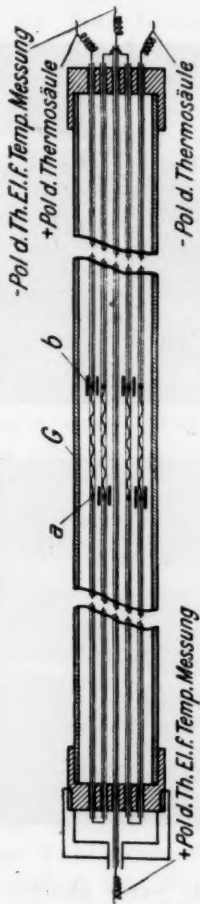
Fig. 2.

für die Gasströmung gegeben, während Fig. 4 und 5 Ansichten eines Wärmetönungsofens und zweier Thermosäulen im Gasrohr zeigen (mit 24 bzw. 8 Elementen). Der Gasstrom umspült die einzelnen Elemente der Thermosäule so, daß das

strömende Gas die Lötstellen so gleichmäßig abkühlt, daß am Millivoltmeter kein Ausschlag als Strömungseffekt in Erscheinung tritt. Die Lötstellen sind in zwei senkrecht zur

Schematischer Querschnitt durch eine Thermosäule.

a) Schaltbild der Thermoelemente.



b) Bild für die Gasströmung in der Thermosäule.



Fig. 3.

Rohrachse in etwa 50 mm Abstand gelegenen Ebenen untergebracht und so geschaltet, daß auch eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Ebenen, die normal in elektrischen Öfen be-

stehen, keine Thermokraft erzeugen, vielmehr nur die Reaktionstemperaturen sich addieren. Mit dieser Anordnung lassen sich sehr empfindliche Thermosäulen mit einer höheren Zahl von Lötstellen herstellen.

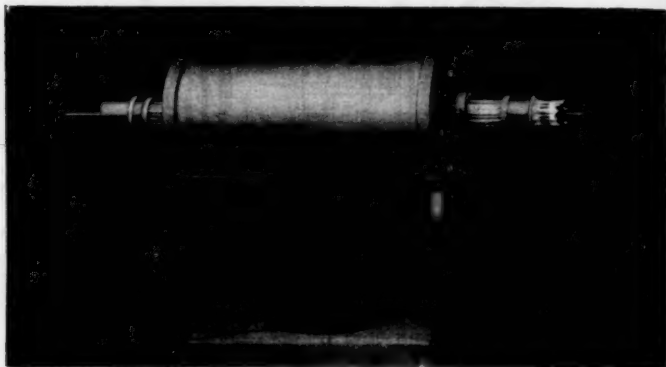


Fig. 4.

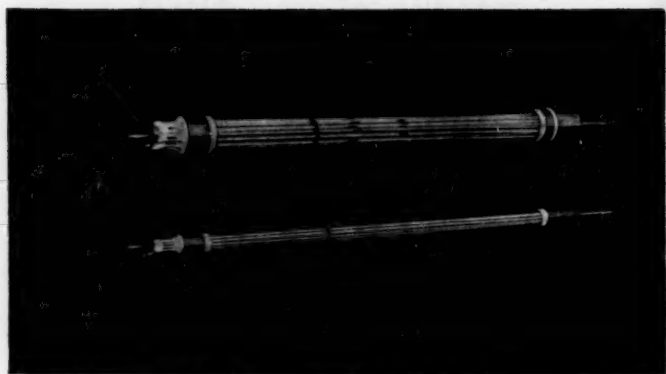


Fig. 5.

Wie bereits oben angedeutet, wurde absichtlich von der Verwendung einer höchstempfindlichen Katalysatorform, wie sie z. B. der Platinschwamm darstellt, abgesehen, vielmehr der Hauptwert auf eine in der Empfindlichkeit beständige, gut reproduzierbare Form gelegt. Als solche bewährte sich zu-

nächst dünnes, gewalztes Platinblech. Da sich jedoch die für einen guten Wärmeübergang zum Marquardtröhrchen notwendige innige Berührung damit nicht erzielen ließ, wurde das Platin aus Platinchloridlösung 1:100 durch etwa 10maliges Befeuchten mit dieser Lösung und Einbrennen mit Bunsenflamme aufgebracht. In reinen, kontaktgiftfreien Gasen wie Elektrolytwasserstoff und Lindestickstoff hielt sich die Empfindlichkeit der Thermosäule nach einer kleinen Senkung kurz nach der Inbetriebsetzung (Alterungserscheinung) unbegrenzt lang. In einem Kontaktgift (z. B. H_2S) in einem, geringe Spuren enthaltenden technischen Wasserstoff-Stickstoffgemisch war es notwendig, die Platinniederschläge von Zeit zu Zeit zu regenerieren. Dies gelang in einfacher Weise durch Überleiten von reinem Wasserstoff mit einer Spur Luft während weniger Stunden. Um die Empfindlichkeit jederzeit rasch kontrollieren zu können, wurde in jedem Apparat die in Fig. 1 dargestellte, in der Beschreibung bisher übergangene Eicheinrichtung eingebaut, die z. B. beim Elektrolytwasserstoffapparat folgendermaßen benutzt wurde. Will der Betriebsleiter die Empfindlichkeit des Apparats kontrollieren, so leitet er durch Umstellen der Hähne H_1 und H_2 den Wasserstoff durch den ständig mitgeheizten Reinigungssofen O_2 , in dem der im Wasserstoff etwa vorhandene Sauerstoff an Palladiumasbest bei etwa $350^\circ C$ restlos verbrannt wird. Durch den Hahn H_3 gibt er über den geeichten Strömungsmesser (R_2, M_2, D_2) eine bestimmte Menge, z. B. 1 Proz. Sauerstoff in Form von 5 Proz. Luft aus einem Gasometerchen bzw. aus der Druckluftleitung zu und liest den nach etwa 20 Sekunden erfolgten Ausschlag am Registrierinstrument ab.

5. *Der Registrierapparat für geringste Sauerstoffspuren in Stickstoff-Wasserstoffgemischen.* Nach dem oben beschriebenen Einröhrensystem wurde z. B. zum Nachweis von $\frac{1}{100} - \frac{1}{3}$ Proz. Sauerstoff in Stickstoff-Wasserstoffgemischen ein Registrierapparat mit 24 Elementen gebaut, der sich an einer Stelle sehr gut bewährt hat, wo eine Kohlenoxyd absorbierende Kupferoxydullösung vor Oxydation durch Spuren von Sauerstoff unter allen Umständen geschützt werden mußte. Dabei war es notwendig, schon Sauerstoffgehalte von $\frac{1}{100} - \frac{10}{100}$ Proz. binnen 1 Minute zu bemerken, d. h. zu registrieren und bei

etwa $\frac{1}{100}$ Proz. zu alarmieren. Wir führen diese Ausführung des Apparats hier besonders an als Beispiel besonders rascher Anzeigen und hoher Empfindlichkeit der Meßmethode mit Registriermöglichkeit.

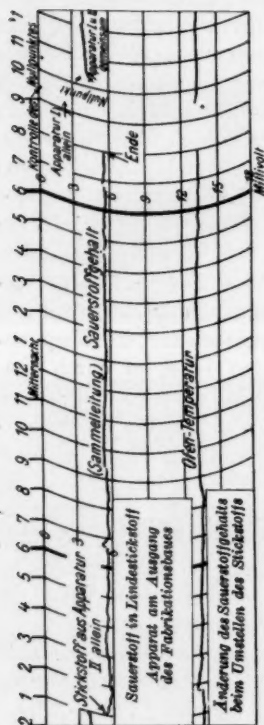


Fig. 6.

von einer Linksapparatur auf eine andere

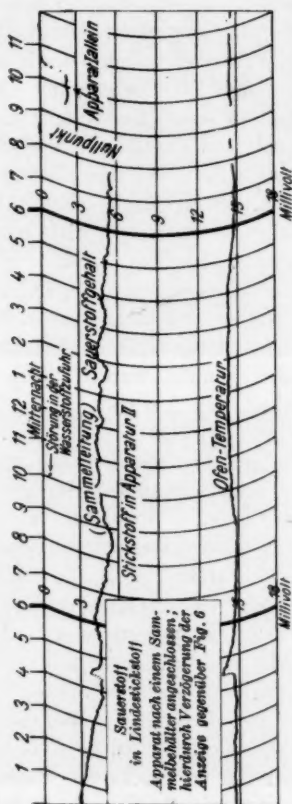


Fig. 7.

Einige Diagramme und Eichkurven (Fig. 6—13) mögen die Brauchbarkeit und Empfindlichkeit des Meßprinzips für die verschiedenen Anwendungsgebiete zeigen. Die Diagramme sind den fortlaufend im Betrieb registrierenden Apparaten

entnommen und dürften an Hand der aufgedruckten kurzen Bemerkungen ohne weitere Beschreibung verständlich sein.

Es sei noch besonders erwähnt, daß das beschriebene Meßprinzip in nahezu den gleichen Ausführungen wie den hier

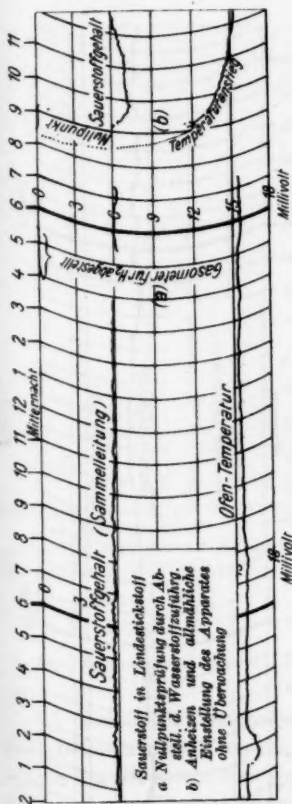


Fig. 8.

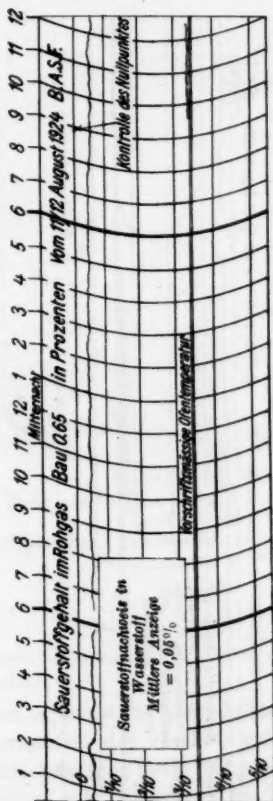


Fig. 9.

erwähnten auch für Registrierung anderer Gaszusammensetzungen anwendbar ist und bereits gute Dienste geleistet hat, z. B. für Ammoniak-Luftgemische (vgl. Fig. 11) und für den Nachweis von CO und H₂ in Rauchgasen. Ferner läßt

sich derselbe Apparat mit Anschluß an eine Wasserstrahlpumpe oder an einen Ventilationsschacht (Kaminzug) auch zum Nachweis von CO , H_2 und Gemischen aus diesen Gasen in bewohnten Räumen (z. B. Laboratorien) verwenden und kann

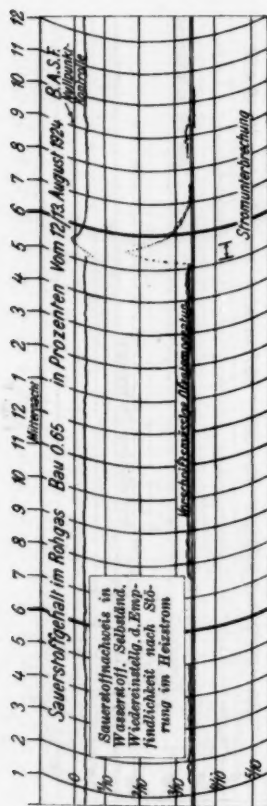


Fig. 10.

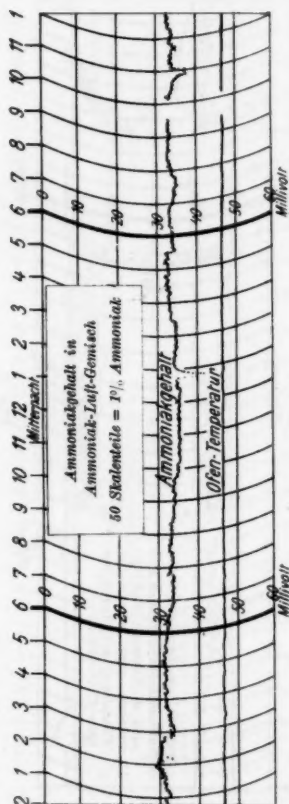


Fig. 11.

durch Betätigung von Alarmvorrichtungen Unglücksfälle (Explosion, Gasvergiftung) verhüten. Die Durchbildung des unter 5. genannten Apparates, eine Reihe wichtiger Versuche und tatkräftige Mithilfe im redaktionellen Teil dieser Arbeit ver-

danke ich Hrn. Dr. Albert Ernst (auch Paschenschüler) und spreche ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

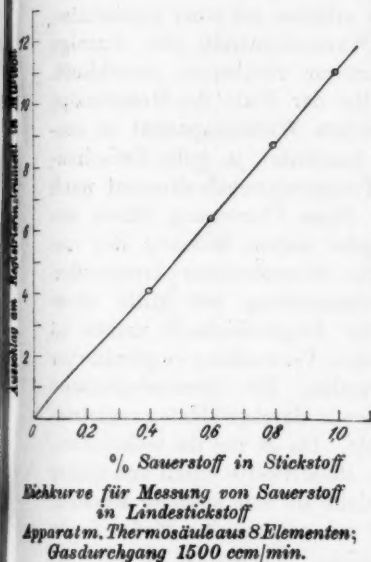


Fig. 12.

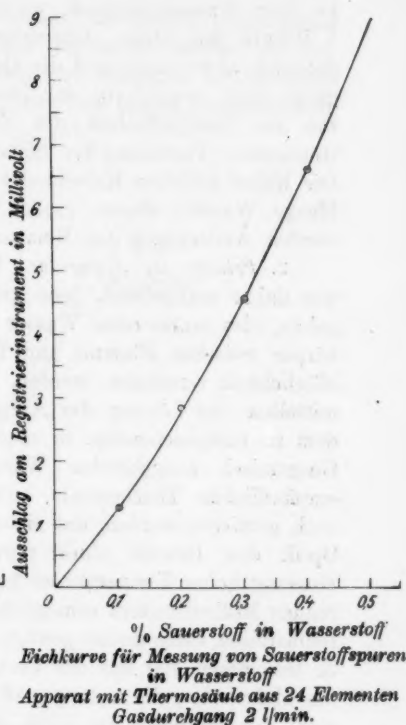


Fig. 13.

II. Der registrierende Heizwertmesser für brennbare Gemische.¹⁾

1. *Zweck des Apparates.* Der Apparat ist entstanden aus dem Bedürfnis nach einem Kalorimeter, das rasche Veränderungen im Heizwert von Gasgemischen selbsttätig aufzeichnet. Solche rasche Veränderungen treten z. B. besonders kraß auf

1) Der Badischen Anilin- u. Sodafabrik als „Verfahren und Vorrichtung zur Messung und Registrierung des Heizwertes von Gasgemischen“ geschützt ab 29. I. 1921 durch D. R. P. 387728. Erfinder: Verfasser und H. Seiferheld, Ammoniakwerk Merseburg (Paschenschüler).

bei dem Wassergasprozeß, wo eine Heißblaseperiode von etwa 1 Minute mit einer „Gasperiode“ von etwa 3—4 Minuten dauernd abwechselt und die Qualität des erzeugten Wassergases nicht sowohl von der Dauer dieser Perioden, als auch von der Beschaffenheit des Kokes und dem Zustand des Generators (Verteilung der Schlacke, Temperatur u. a.) abhängt. Die bisher üblichen Kalorimeter arbeiten mit einer bestimmten Menge Wasser, dessen große Wärmekapazität jede Anzeige rascher Änderungen im Heizwert von vornherein ausschließt.

2. *Prinzip des Apparates.* Bei der Wahl des Meßprinzips war daher maßgebend, jede größere Wärmekapazität zu umgehen, also mußte ohne Wasser gearbeitet, ja, jeder Zwischenkörper zwischen Flamme und Temperaturmeßinstrument nach Möglichkeit vermieden werden. Diese Überlegung führte unmittelbar zur Lösung der Aufgabe mittels Messung der von dem zu untersuchenden, in einem Bunsenbrenner brennenden Gasgemisch ausgehenden Wärmestrahlung mit Hilfe einer empfindlichen Thermosäule. Die Empfindlichkeit mußte so hoch getrieben werden, daß sie ohne Verwendung empfindlicher Optik den Betrieb eines normalen, für thermoelektrische Messung hoher Temperaturen bereits durchgebildeten registrierenden Millivoltmeters ermöglichte. Da es für die technischen Bedürfnisse vollkommen genügt, Relativwerte rasch und sicher zu bekommen, fiel uns der Verzicht auf eine absolute Messung des Heizwertes, die naturgemäß mit vorliegender Meßmethode nicht durchzuführen ist, nicht schwer. Zudem ist es jederzeit möglich, die Anzeigen des Apparates durch kurze Speisung der Flamme mit einem Gas von festem, bekanntem Heizwert in Wärmeeinheiten absolut zu eichen. Für eine einfache technische Durchführung mußte auch auf die Konstanthaltung der dem Brenner zugeführten Gasmenge verzichtet werden, da hierzu bei den vorkommenden relativ großen Veränderungen des spezifischen Gewichts komplizierte Anordnungen notwendig würden, vielmehr wurde der Druck vor der Brennerdüse konstant gehalten, was sich auf einfachste Weise mit einem kleinen Glockengasometer mit konstanter Belastung erreichen ließ. Versuche haben gezeigt, daß sich dieser Druck so wählen läßt, daß für verschiedene Gase bzw. Gasgemische die Ausschläge am registrierenden Millivoltmeter in den prak-

tisch vorkommenden Grenzen hinreichend genau proportional den Heizwerten erfolgen. (Eine Ausnahme bilden nur Gemische, die mehr als 87 Proz. Wasserstoff enthalten, wo die starke Änderung des spezifischen Gewichtes eine starke Formänderung der Flamme verursacht) (vgl. Fig. 16!)

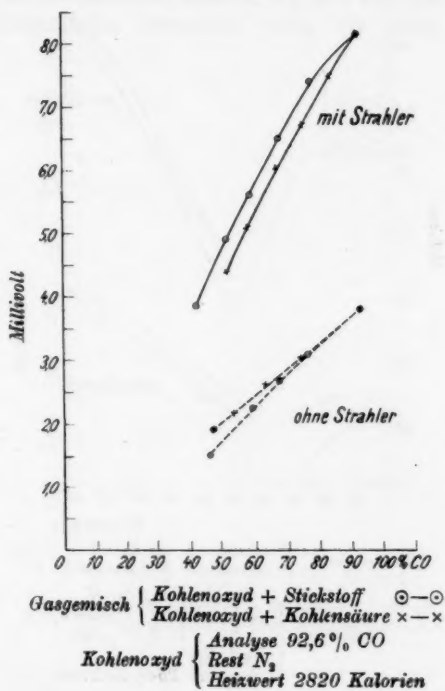


Fig. 14.

3. Versuche über die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Zusammensetzung und vom Heizwert des brennbaren Gasgemisches. Vor Inangriffnahme der Konstruktion eines technisch brauchbaren Apparates war es notwendig, die Gesetzmäßigkeit, die zwischen dem Heizwert bzw. der Zusammensetzung des Gasgemisches und der beim Verbrennen bei konstantem Druck vor dem Brenner erzeugten Strahlung durch

Versuche aufzufinden. Während bei Gemischen aus Stickstoff und Wasserstoff in bestimmten Grenzen des Mischungsverhältnisses Proportionalität zu erwarten war, erschien eine solche von vornherein unwahrscheinlich bei Gemischen, die Kompo-

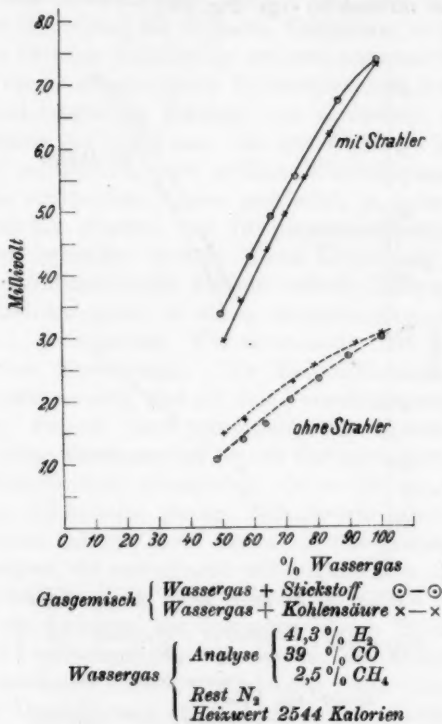


Fig. 15.

nenten mit selektiver Strahlung enthalten, wie z. B. CO_2 in Wasserstoff.

Die Versuche über die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Zusammensetzung der Gasgemische ergaben so charakteristische Unterschiede, daß es sich wohl lohnt, sie hier in Kurvenform kurz zusammenzustellen. Es wurden Gase untersucht, wie sie in technischen Gasgemischen vorkommen und

zwar Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wassergas, je mit Stickstoff bzw. mit Kohlensäure verdünnt. Die Gemische wurden mittels geeichten Strömungsmessern hergestellt und chemisch kontrolliert. Aus den gestrichelten Kurven der Fig. 14, 15 und 16 geht hervor, daß unsere Methode für Heizwertmessung in der vorliegenden einfachen Ausführung mit einfacher Flamme nur für Gasgemische brauchbar wäre, die keine selektive

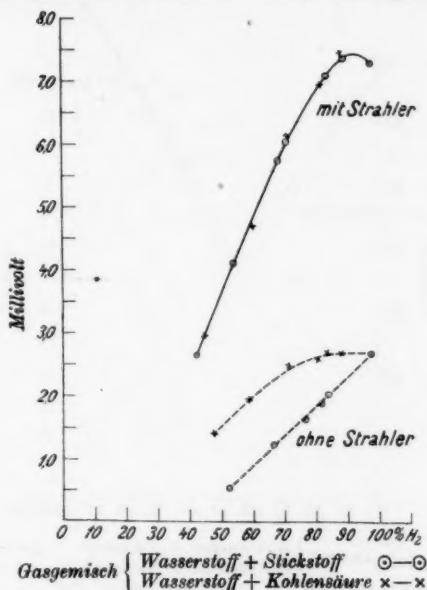


Fig. 16.

Strahlung enthalten. Da diese Bedingung nur in Ausnahmefällen erfüllt ist, mußte eine Abhilfe geschaffen werden durch möglichst weitgehende Beseitigung des Einflusses der selektiven Strahlung. Dies ist nur möglich durch Einbringen eines festen Körpers von möglichst kleiner Wärmekapazität in die Flamme, der, von der Flamme erhitzt, eine der schwarzen Strahlung möglichst nahekommende Strahlung aussendet und imstande ist, raschen Änderungen des Heizwertes schnell zu folgen. Als solcher Körper (Strahler) wurde eine kleine Wand aus sechs

für andere Zwecke gerade vorhandenen dünnen Porzellanröhrchen von 0,8—1,8 mm Durchmesser (Marquardtröhrchen der Berliner Porzellanmanufaktur) gewählt, die unten näher beschrieben werden soll. Die ausgezogenen Kurvenbilder der Figg. 14, 15 und 16 zeigen die damit erreichten Resultate. Man erkennt hinreichend deutlich, daß mit „Strahler“ in der

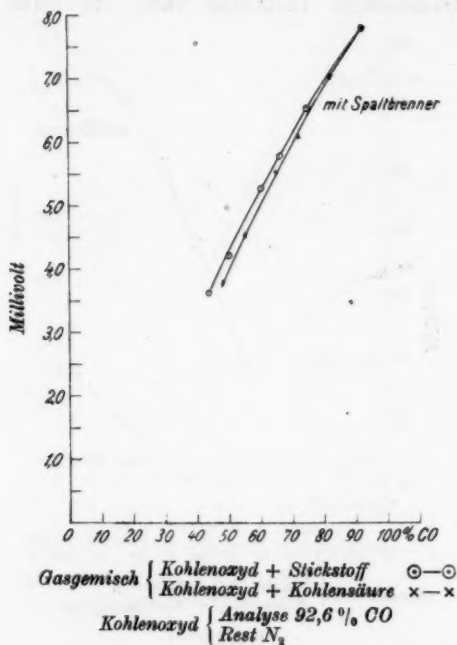


Fig. 17.

Flamme die Ausschläge der Thermosäule in erster, technisch ausreichender Annäherung bei gleichem Heizwert unabhängig von der Zusammensetzung des betreffenden Gemisches und damit in den praktisch vorkommenden Bereichen proportional dem Heizwert des Gemisches sind. Nur bei hochprozentigem Wasserstoff (über 87 Proz.) versagt die Methode, doch liegt für diesen Fall kein Bedürfnis für Heizwertmessung vor (Fig. 16.) Ferner trat durch das Einbringen des Strahlers

eine (auf Grund des Strahlungsgesetzes erwartete) bedeutende Erhöhung der Empfindlichkeit ein. Um den Einfluß der selektiven Strahlung der vor dem Strahler noch verhältnismäßig dicken Flammenschicht weiter herabzusetzen, wurde die Brenneröffnung bis auf je 1 mm breiten Spalt zu beiden Seiten des Strahlers 10 mm tief mit Specksteineinsätzen ab-

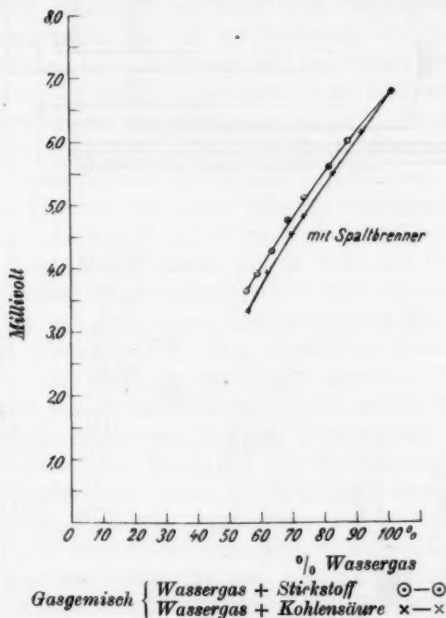
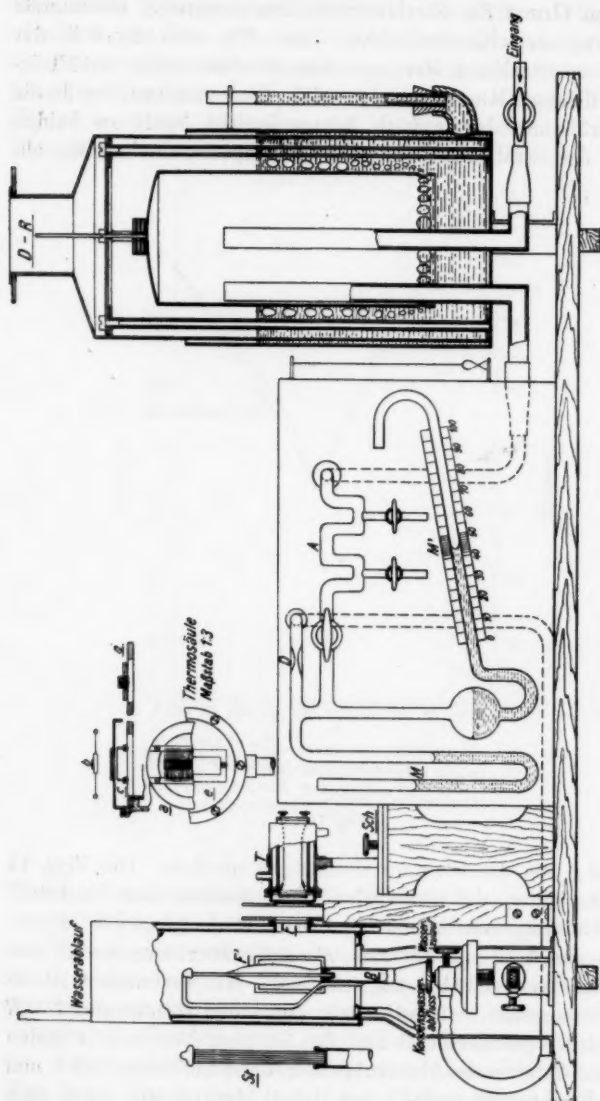


Fig. 18.

gedeckt, um die Flamme dünner zu machen. Die Figg. 17 und 18 zeigen, daß der Unterschied zwischen dem stickstoff- und kohlendensäureverdünnten Gemisch kleiner geworden ist.

4. Beschreibung des registrierenden Heizwertmessers. Der technisch verwendbare registrierende Heizwertmesser ist in Fig. 19 dargestellt. Das Gas tritt durch den Druckregler *D—R* und die Drosselscheibe *D* und den Schmutzabscheider *A* in den Brenner *B* (normaler Bunsenbrenner ohne Luftzusatz mit 6 mm Düsendurchmesser und 11 mm Rohrlichtweite) ein, neben dem



Strahlungskalorimeter. Maßstab 1 : 6
Fig. 19.

für besondere Fälle ein Zündflämmchen brennt. Der Brenner ist in einen wassergekühlten Metallzylinder mit Glimmerfenster F (8×30 mm) und Beobachtungsfenster F' (30×80 mm) untergebracht. Das 0,03 mm dicke Glimmerfenster und ein über die obere Öffnung des Zylinders gelegtes Netz schützen die Flamme vor Störungen durch Luftströmungen in der Umgebung. Der Strahler S ist links (vom Glimmerfenster aus gesehen) gezeichnet. Ein Teil der Strahlung der Flamme fällt, von dem dünnen Glimmerfenster nur um wenige Prozente geschwächt ¹⁾, auf die Lötstellen der ebenfalls mit 0,03 mm Glimmerblättchen geschützten Strahlungsthermosäule T , deren Klemmen an ein Hartmann & Braunsches registrierendes Millivoltmeter mit 0—18 Millivolt Meßbereich angeschlossen sind. Zum Schutz der Thermosäule gegen falsche, veränderliche Strahlungen sind zwischen F und T noch zwei weißlackierte oder polierte, dünne Metallblenden mit 8×30 mm Fenster auf einem Holzsockel eingeschaltet. Die Empfindlichkeit der Anordnung läßt sich mittels der Schlittenführung Seh durch Verändern des Abstandes $F-T$ dem jeweilig zu messenden Gasgemisch bzw. dem Millivoltmeter bequem anpassen. Die Thermosäule besteht aus 30 auf Elfenbeinleisten mittels U-förmig gebogener Kupferdrähte von 0,5 mm Durchmesser befestigten Thermoelementen aus Manganin- und Konstantandrähten von 0,03 mm Durchmesser, wobei die Lötstellen zwecks besserer Aufnahme der Strahlung rechteckige, auf $0,6 \times 4$ mm ausgestanzte, 0,03 mm dicke rußgeschwärzte Silberbleche tragen. Die Art der Anordnung ist aus den im Maßstab 1 : 1 gezeichneten Figg. a, b, c, d zu ersehen. Durch Ausbildung eines Hartlötverfahrens mit einer elektrisch geglühten Chromstahldrahtschleife ist es gelungen, die Thermosäulen mit einer bis auf wenige Prozente stets reproduzierbaren Empfindlichkeit im Akkordlohn herstellen zu lassen. Die hohe erreichte Empfindlichkeit ermöglichte es, ohne teure Linsen oder Spiegel auszukommen. Die vor der Glasdrosselscheibe D (2 mm Durchmesser) angebrachten Manometer M und M' dienen zur genauen Einstellung der für den Brenner geeignetsten Gasmenge

1) Gemessen wurde die Schwächung der Nernststiftgesamtstrahlung mit Rubensultrarotspektrometer, wobei sich im Gebiet von $1,2-5 \mu$ für 0,085 mm im Mittel etwa 7 Proz. Schwächung ergaben.

und zur Kontrolle der Einstellung. Der Gasdruckregler ist eine oben und unten gut geführte Gasometerglocke, die durch ihre Sperrflüssigkeit (Öl) und eine Haube nach außen abgedichtet ist. Der Gasdruck wird durch den Einströmhahn, die Drosselscheibe und die Belastung der Glocke so eingestellt, daß dauernd etwas Gas aus den ringsherum angebrachten Löchern in den Haubenraum kollern kann, der mit der Atmosphäre durch eine weite Öffnung in Verbindung stehen muß. Das überkollende Gas kann auch in einer Flamme verbrannt werden, die jedoch mit einer dauernd brennenden Zündflamme versehen sein muß, da das Überkollern die Flamme oft zum Erlöschen bringen würde. In allen Fällen, wo ein konstanter Gasometerdruck zur Verfügung steht, ist der Druckregler überflüssig.

5. *Praktische Meßergebnisse.* Zum Schluß soll die Brauchbarkeit des registrierenden Heizwertmessers mit einigen Diagrammen belegt werden.

Die Fig. 20 (Diagramm) zeigt die Anzeigen des Apparates im Vergleich mit einem gleichzeitig auf dem selben Millivoltmeter registrierenden Junkersschen Kalorimeter. Beide Apparate waren an dieselbe Generatorgasleitung angeschlossen. Die Figg. 21, 22 und 23 dienen als Beweis für das rasche Folgen

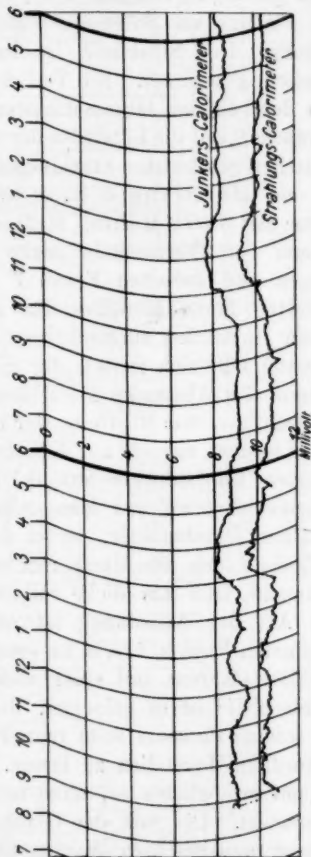


Fig. 20.

des Instruments bei schnellen Änderungen der Gaszusammensetzung. Der Apparat war unter Zwischenschaltung einer Kühlschlange zur Kondensation des gebildeten Wasserdampfes bei

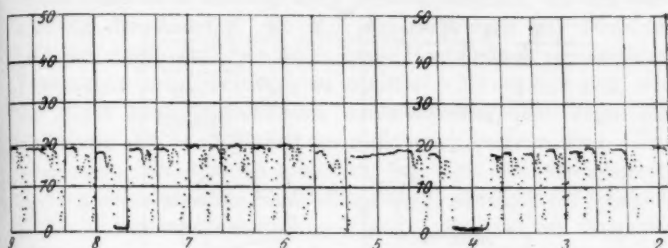


Fig. 21.

20° an die Gasleitung eines Wassergasgenerators unmittelbar hinter dem Generator angeschlossen. Der Koksgenerator wurde abwechselnd 1 Minute mit Luft heißgeblasen und drei und mehr Minuten mit Dampf beschickt, wobei die Abhitzegase ins Freie entwichen, und das während der Gasperiode von

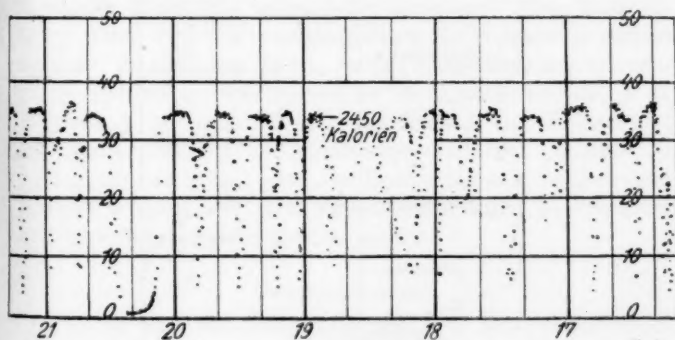


Fig. 22.

3 Minuten gebildete Wassergas durch besagte Leitung in einen Gasometer strömte. Der Heizwertmesser bekam also immer 3 Minuten Gas, so daß die Flamme brannte, dann 1 Minute Abluft, so daß die Flamme erlosch usw. Eine Zündflamme sorgte für sofortige Zündung nach der einminütigen Pause.

Man sieht aus den Diagrammen, daß die Anzeige genügend rasch folgt und ein Bild gibt von dem Verlauf des Wassergasprozesses, der mit chemischen Methoden niemals so rasch ver-

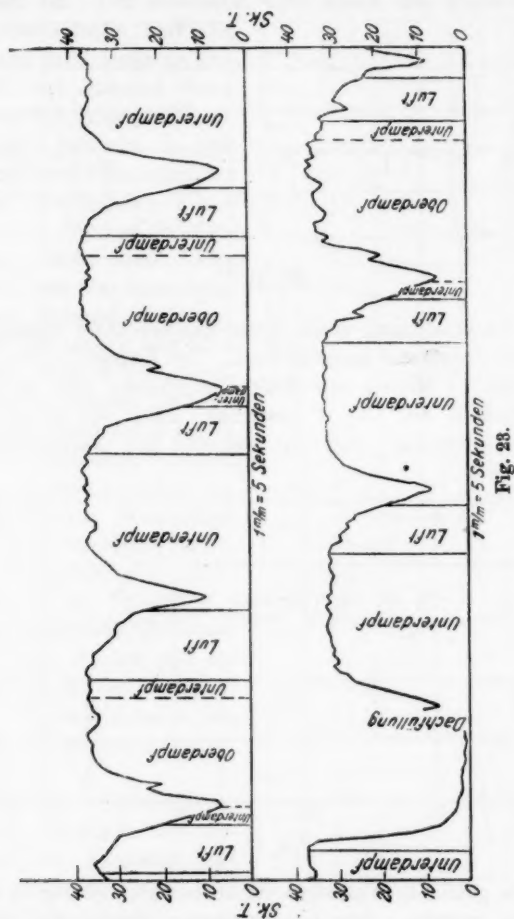


Fig. 23.

folgt werden könnte. Zu den Diagrammen ist noch folgendes zu bemerken: Der Vorschub beträgt 2 mm für eine Minute, die Aufzeichnungen (Punkte) erfolgen alle fünf Sekunden. Die

Empfindlichkeit des registrierenden Millivoltmeters von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., beträgt etwa 0,2 Millivolt für einen Teilstrich. Fig. 23 ist aus einem der Fig. 22 ähnlichen Diagramm zeitvergrößert herausgezeichnet, um die Verspätung der Anzeige, die sich aus derjenigen des Strahlers und der durch die etwa 20 m lange Gaszuleitung verursachten Verspätung zusammensetzt, zu ermitteln. Es ergaben sich, wie die Figur zeigt, 20 Sekunden, wobei der Nullpunkt wegen der Strahlung des Zündflämmchens nicht ganz erreicht wird. Das Diagramm läßt deutlich erkennen, wie sich die verschiedenen Gasungsarten und die Nachfüllung des Generators mit frischem Koks im Heizwert auswirken. Fig. 21 zeigt, wie bei längerem „Gasen“ (Dampfeinblasen) der Heizwert merklich sinkt (bei Zahl 5). Fig. 22 ist aus einem Betriebsdiagramm beliebig herausgeschnitten. Das Kalorimeter war dabei auf seine höchste Empfindlichkeit eingestellt und ergab etwa 70 Kalorien unteren Heizwert für einen Teilstrich. Es ist auch mit physikalischen, an sich rasch arbeitenden Methoden, z. B. mit registrierender Dichtemessung nicht gelungen, den Wassergasprozeß zu verfolgen. Der registrierende Strahlungsheizwertmesser füllt daher in diesem Falle eine vorhandene Lücke aus. Das Millivoltmeter kann natürlich empirisch direkt in Heizwerten geeicht werden. In einfachen Fällen, wo ein Gasgemisch einen brennbaren und einen nichtbrennbaren Bestandteil enthält, z. B. Wasserstoff in Stickstoff oder Kohlenoxyd und Kohlensäure und die Änderungen des Mischungsverhältnisses registrierend verfolgt werden sollen, kann der Heizwertmesser die chemische Analyse ersetzen und sein Millivoltmeter direkt in Prozenten des brennbaren Anteils geeicht werden.

Zusammenfassung.

I. Es wird ein Meßprinzip mit drei Ausführungsformen für die technische Anwendung zum Nachweis des Sauerstoffgehalts von Wasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff-Stickstoffgemischen mit Registrier- und Alarmvorrichtung beschrieben, wobei die Reaktion an einem Katalysator (hier Pt) und Thermoelemente in Verbindung mit einem technischen, registrierenden Millivoltmeter die Anzeige ermöglichen. Auf die in einzelnen Fällen bereits erprobte Brauchbarkeit des Apparats für andere

Gasgemische, z. B. für NH_3 -Luft und für Rauchgase, wird hingewiesen.

II. Es wird ein technischer, empirisch zu eichender, schnell anzeigender Heizwertmesser für Gasgemische beschrieben, bei dem ein Teil der von dem in Luft brennenden Gasgemisch ausgehenden Wärmestrahlung mittels empfindlicher Thermosäule mit registrierendem Millivoltmeter und dadurch der Heizwert registrierend gemessen wird.

Dabei wird gezeigt, daß es notwendig ist, einen „Strahler“ von geringer Wärmekapazität (Porzellanröhrchen) in die Gasflamme einzubringen, um Falschzeigen bei Anwesenheit selektiv strahlender Gase auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Dabei ergab sich gleichzeitig eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit.

Als Beispiele für diese praktische Brauchbarkeit werden Diagramme für Generatorgas und für unmittelbar während des Erzeugungsprozesses aus dem Generator entnommenes, in der Zusammensetzung rasch wechselndes Wassergas beigebracht.

Die Versuche, die Konstruktion und die praktischen Anwendungen stammen aus dem physikalischen Laboratorium bzw. den Gasbetrieben des Oppauer Werkes der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh.

Oppau, im Juli 1924.

(Eingegangen 7. Oktober 1924.)

6. *Bemerkungen über die Dissipation der
Reaktionswärme;
von M. Born und J. Franck.*

In der neueren Literatur werden zwei Möglichkeiten diskutiert, wie die bei der Vereinigung zweier Atome zu einem Molekül freiwerdende Energie (Reaktionswärme) dem sich bildenden Molekül entzogen wird. Die eine benutzt dazu Dreierstöße, d. h. sie setzt voraus, daß während des Zusammenstoßes der reagierenden Atome noch ein drittes an der Reaktion nicht teilnehmendes Atom in die Stoßsphäre kommen muß, das einen Teil der Energie, z. B. als Translationsenergie, mit sich fortführt.¹⁾ Die zweite Möglichkeit besteht in der Annahme, daß bei der Molekülbildung Energie in Form von Lichtstrahlung emittiert wird.²⁾ Beide Auffassungen gehen dabei von der Vorstellung aus, daß ein Molekül nicht mehr innere Energie aufnehmen kann als einen Betrag, der gleich der Dissoziationsarbeit ist; sobald dieser überschritten wird, soll das Molekül in einer der Stoßdauer vergleichbaren Zeit wieder in Atome zerfallen. Man erkennt dann die Notwendigkeit der Abführung von Energie bei einem sich frisch bildenden Molekül, da dieses außer der Verbindungswärme noch die Translationsenergie der freien Atome in sich aufnehmen muß. Diese Vorstellung von der Unmöglichkeit eines Energiegehaltes eines Moleküls, der größer ist als die Dissoziationsarbeit, scheint uns nicht richtig zu sein, jedoch kommen wir aus anderen Gründen zu der Notwendigkeit von Dreierstößen bzw. Strahlung. Wir wollen im folgenden diese Gründe auseinanderzusetzen und zu zeigen suchen, wann Dreierstöße notwendig sind und wann Ausstrahlung anzunehmen ist.

1) M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. 1. 337. 1920; K. F. Hersfeld, ebendort 8. 132. 1922.

2) W. M. C. Lewis, Phil. Mag. 39. S. 26. 1920.

Ein Molekül vermag unter verschiedenen Umständen wesentlich mehr Energie aufzunehmen als der Dissoziationsarbeit entspricht. Als bekanntestes Beispiel möchten wir ein durch Elektronenstoß oder Lichtabsorption hoch angeregtes Molekül anführen. Z. B. absorbieren Wasserstoffmoleküle eine Reihe Lichtstrahlungen mit Wellenlängen zwischen 1200 Å. und 800 Å. und lassen sich dementsprechend durch Elektronenstöße zwischen ca. 10 und 16,5 Volt anregen. Die auf diese Weise aufgenommene Energie bei Stoßanregung ist 3–5 mal größer als die Dissoziationsarbeit. Daß unter diesen Bedingungen das Molekül, wenn keine Störung durch Stöße zweiter Art hinzukommt, nicht zerfällt, geht aus der Anregung der Emission des Viellinienspektrums hervor.¹⁾ Geradeso liegt es nach Stern und Volmer²⁾ bei jeder photochemischen Zerfallsreaktion, wo der Primärprozeß in der Anregung eines Moleküls besteht und der Zerfallsprozeß (bei genügend großen Werten von $h\nu$) erst sekundär durch Zusammenstöße ausgelöst wird. Diese Beispiele lassen sich beliebig vermehren. Ihr Gemeinsames ist, daß die Hauptenergie im angeregten Molekül zur Anregung eines Elektronenquantensprunges verwandt wird. Aber auch wenn wir nur Schwingungs- und Rotationsenergie des Moleküls in Betracht ziehen, kann der Energieinhalt die Dissoziationsarbeit in neutrale Bestandteile übersteigen. Als erstes Beispiel betrachten wir die Schwingungsenergie einer Verbindung HCl. Diese kann ansteigen bis an die Grenze der Dissoziation der Verbindung in Ionen. Diese Dissoziationsarbeit ist aber um ein Mehrfaches größer als die Trennungsarbeit in neutrale Atome. Ferner kann auch bei einem nicht polaren Molekül zur Schwingungsenergie so viel Rotationsenergie hinzutreten, daß der Energiegehalt wiederum größer als die Dissoziationsarbeit ist.³⁾ Dann hat man natürlich, wie

1) J. Franck, Phys. Zeitschr. 22. S. 467. 1921.

2) Stern u. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 19. S. 276. 1920.

3) Ist $U(r)$ die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls als Funktion des Kernabstandes r , so ist die Energie des Moleküls bei einer stationären Rotation vom Drehmoment p und fehlender Schwingung (Nullniveau: getrennte, ruhende Atome):

$$(1) \quad W = U(\bar{r}) + \frac{p^2}{2\mu\bar{r}^2}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2},$$

in allen übrigen Fällen, ein endothermes Gebilde vor sich, das bei Zusammenstößen explosionsartig zerfallen, d. h. sich in

wo der Abstand \bar{r} sich aus der Zentrifugalgleichung

$$(2) \quad \frac{p^2}{\mu \bar{r}^3} = U'(\bar{r})$$

ergibt. Diese hat nur eine stabile Lösung, solange $\bar{r} < r^*$ ist, wo r^* die Wurzel der Gleichung

$$(3) \quad U' + \frac{r}{3} U'' = 0$$

bedeutet. Der zugehörige Maximalwert der Energie ist nach (1) und (2)

$$(4) \quad W^* = U(r^*) + \frac{r^*}{2} U'(r^*).$$

Der Energieinhalt des Moleküls, d. h. die Energiedifferenz gegen das tiefste Niveau, ist:

$$(5) \quad E = W^* + D,$$

$$(6) \quad D = -U(r_0), \quad U'(r_0) = 0$$

die Dissoziationsenergie bedeutet.

Man sieht leicht, daß $E > D$ werden kann; um ein konkretes Beispiel zu haben, setzen wir

$$(7) \quad U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \quad m > n.$$

Dann wird nach leichter Rechnung

$$(8) \quad D = \frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n} \right).$$

Die Gleichung (8) ergibt

$$\left(\frac{r^*}{r_0} \right)^{n-m} = \frac{n-2}{m-2}$$

und damit nach (4)

$$W^* = \frac{a}{r^{*m}} \left(1 - \frac{m}{n} \right) \frac{m-2}{2}$$

und nach (8)

$$(9) \quad E = D \frac{m}{2}.$$

Das Verhältnis des Energieinhaltes zur Dissoziationsarbeit hängt also nur vom Anziehungsexponenten ab.

Für die Trennung heteropolarer Verbindungen in Ionen ($m = 1$) wird also $E = \frac{1}{2}D$; der Energieinhalt ist kleiner als die Dissoziationsarbeit. Für $m = 2$ wird $E = D$; bei allen nicht polaren Verbindungen ist $m > 2$ anzunehmen, dann wird $E > D$, d. h. das Molekül kann mehr Energie aufnehmen, als die Dissoziationsarbeit beträgt.

neutrale Atome auflösen kann, die in unendlichem Abstand nicht relativ zueinander ruhen.

Trotzdem gehört in jedem Falle zur Molekülbildung eine Abführung von Energie; wir wollen dies zuerst für die Fälle zeigen, bei denen kein elektrisches Moment vorhanden, also Ausstrahlung unmöglich ist. Hierher gehört die Verbindung von neutralen Atomen oder Molekülen zu nicht polaren Molekülen. Solche Gebilde können zwar nach obigen Ausführungen mehr Energie enthalten als die Dissoziationsenergie, aber nur quantenmäßig ausgezeichnete, diskrete Werte. Da nun nach dem Impulssatz der Schwerpunkt der sich vereinigenden Teilchen vor und nach dem Stoß seine geradlinig gleichförmige Bewegung nicht ändert, so wäre ein Energiereservoir zur Aufnahme beliebiger Energiebeträge in Gestalt von (relativer) Translationsenergie nur vorhanden, wenn die Teilchen sich nach dem Stoß wieder voneinander entfernten; bleiben sie aber zusammen, so fällt diese Möglichkeit fort, es stehen nur die diskreten Energiewerte der stationären Zustände des gebildeten Moleküls zur Verfügung. Es können also nur solche Partikel zu einem neuen Molekül ohne Energieabfuhr zusammentreten, bei denen die Summe der chemischen Vereinigungsenergie und der relativen Translationsenergie der Teilchen vor dem Stoß genau gleich einer quantenmäßig ausgezeichneten Energiestufe des Moleküls ist. Da solche genaue Übereinstimmungen äußerst unwahrscheinlich sind, wird man für diese Gruppe von Molekülbildungen Abfuhr von überschüssiger Energie durch einen Dreierstoß annehmen müssen. Geradeso, wie bei der sensibilisierten Fluoreszenz nachgewiesen wurde, daß bei der Übertragung der Anregungsenergie eines Atoms auf ein anderes überschüssige Energiebeträge als Translationsenergie abgeführt werden, wird auch bei der chemischen Bindung zweier Atome durch ein drittes, nicht mitreagierendes, aber beim Stoß beteiligtes Atom ein Reservoir geschaffen für überschüssige Energiebeträge bei der Einstellung eines bestimmten Quantenzustandes des entstehenden Moleküls.

Auch bei der Bildung polarer Verbindungen aus neutralen Atomen müssen wir aus den genannten Gründen die Mitwirkung von Dreierstößen annehmen, da man einsehen kann, daß auch hier das Auftreten von Strahlung ausgeschlossen ist. Zwar

hat hier die Verbindung ein elektrisches Moment, aber die Atome oder Molekeln vor der Verbindung haben keines, und die Entstehung des Moments erfolgt durch einen Quantensprung, der nach dem Korrespondenzprinzip nicht spontan unter Ausstrahlung, sondern nur durch einen Stoß hervorgerufen werden kann. Nach dem Korrespondenzprinzip ist nämlich spontane Ausstrahlung nur möglich, wenn die Bewegung eines Elektrons vor und nach dem Stoß von gleichem Typus ist und sich durch dieselbe Fourierreihe darstellen läßt. Das ist nun hier, wo vor dem Stoß neutrale Atome ohne Moment, nach dem Stoß ein Molekül mit Moment vorhanden sind, sicherlich nicht der Fall. Wenn es sich um extrem polare Verbindungen (wie NaCl) handelt, bei denen im Augenblick der Reaktion ein Elektron von einem Atom zum andern herüberspringt und die dadurch entstehenden Ionen sich zum Molekül aneinander legen, kann man das sogar durch Erfahrungen belegen. Man müßte nämlich dann im analogen Fall, beim Zusammentreffen eines positiven Ions der Atomsorte a mit einem Atom der Sorte b den Prozeß erwarten, daß unter Ausstrahlung ein Elektronensprung von einem stationären Zustand des Atoms b zu einem stationären Zustand des Atoms a erfolgt, so daß jetzt a neutral und b ein Ion wird. Die Frequenz dieser Strahlung würde dann durch Kombination, z. B. eines s -Terms von a und eines s -Terms von b berechnet werden können. Solche Kombinationslinien hätten aber gefunden werden müssen, wenn sie existierten, da ionisierte Gasgemische oft spektroskopisch untersucht worden sind. Für die Bildung des Moleküls kann daher eine Ausstrahlung nicht wesentlich sein; damit soll natürlich aber nicht gesagt sein, daß als Folge der Reaktion nicht Lichtstrahlung auftreten kann. Solche Chemilumineszenz erklärt sich, wie verschiedentlich gezeigt wurde, durch Bildung angeregter Moleküle oder Atome beim Dreierstoß unter Ausnützung der chemischen Energie. Immer aber müssen mindestens 2 von den 3 zusammenstoßenden Partikeln sich wieder trennen, damit bei Gültigkeit des Schwerpunktsatzes die Translationsenergie überschüssige Energiebeträge aufnehmen kann.

An die Stelle von Dreierstößen kann Strahlung treten bei der Vereinigung zweier entgegengesetzt geladener Ionen

zu einem Molekül, sowie bei der Anlagerung eines Ions oder eines freien Elektrons an ein neutrales Atom oder Molekül. Diese Fälle sind analog der Einfangung eines freien Elektrons durch ein Ion; dabei sollten kontinuierliche Spektren auftreten analog denjenigen, die sich an die Seriengrenzen anschließen. Natürlich sind auch hier Dreierstöße möglich. Die relative Häufigkeit von Molekülbildung durch Strahlung zu der durch Dreierstoß ist hier eine Funktion des Druckes.

Göttingen im September 1924.

(Eingegangen 7. Oktober 1924.)

**7. Über die Verzögerungszeit
bei der Funkenentladung;
von Kurt Zuber.¹⁾**

§ 1. Unter Funkenverzögerung versteht man die Zeit, die zwischen dem Anlegen des Funkenpotentials oder einer größeren Spannung an die Funkenstrecke und dem Übergang des Funkens vergeht.

Messungen von Verzögerungszeiten liegen schon vor. (G. Jaumann²⁾), der als erster solche Versuche ausgeführt hat, gibt Kurven an, die die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von der angelegten Spannung ergeben. Er begnügte sich mit der Messung von einer einzigen Verzögerungszeit für jeweils eine bestimmte Spannung; seine Kurven weisen eine starke Streuung auf. Warburg³⁾ hat dann die Erscheinung weiter untersucht. Als Resultat fand er, daß die Verzögerungszeit durch Bestrahlen der Kathode mit ultravioletttem Licht vermindert, eventuell sogar aufgehoben wird, ferner, daß sie in feuchter Luft geringer ist als in trockener.

§ 2. Erklärungsversuche für die Funkenverzögerung sind schon kurz nach ihrer Entdeckung aufgestellt worden.

W. Kaufmann⁴⁾ erklärte die Funkenverzögerung mit Hilfe von thermodynamischen Überlegungen auf Grund der Annahme einer Umwandlungsarbeit, die vom System geleistet

1) Ende 1923 wurde das Physikalische Institut der Universität Zürich durch einen Brand schwer geschädigt. Es war mir deshalb nicht möglich, eine eigene Arbeit für die vorliegende Festschrift fertig zu stellen. Da ich aber in Erinnerung an die schöne und glückliche Zeit, die ich gemeinsam mit Hrn. Paschen in Tübingen verbringen durfte, bei der Ehrung Paschens nicht fehlen möchte, sei es mir gestattet, als Beitrag die Arbeit meines Schülers K. Zuber beizusteuern.

Edgar Meyer.

2) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. S. 656. 1895.

3) E. Warburg, Wied. Ann. 59. S. 1. 1896; 62. S. 385. 1897.

4) W. Kaufmann, Wied. Ann. 2. S. 158. 1900.

werden muß, um das Gas aus dem nichtleitenden in den leitenden Zustand überzuführen.

Neuere Anschauungen, die sich an die Theorie des Funkenpotentials von Townsend¹⁾ anlehnen, erblicken in der Verzögerungszeit ebenfalls eine Periode, die der Funke zu seiner Ausbildung gebraucht, und zwar soll die Verzögerung diejenige Zeit sein, die notwendig ist, damit sich aus einigen wenigen primär vorhandenen Ionen oder Elektronen durch Stoßionisation eine für den Funkenübergang genügende Anzahl leitender Teilchen gebildet hat. Auch nach Warburg²⁾ wäre die Verzögerungszeit die Zeit, die dieser Vermehrungsprozeß gebraucht. Da die Möglichkeit der Stoßionisation durch Ionen und Elektronen an die längs einer freien Weglänge durchlaufene Potentialdifferenz geknüpft ist, und da die Verteilung der Weglängen von Wahrscheinlichkeitsgesetzen beherrscht wird, so wäre zu erwarten, daß die Verzögerungszeiten selbst auch solchen Gesetzen gehorchen, d. h., daß sie nach dem Zufall verteilt sind. Nach Peek³⁾ wäre die Verzögerungszeit bedingt durch die Bildung einer „Corona“, die nach seiner Meinung jedem Funkenübergang vorausgeht. N. Campbell⁴⁾ ist auf Grund von Versuchen mit Spitzenelektroden zur Annahme geführt worden, daß wahrscheinlich zwei Arten von Verzögerungszeiten existieren, die sich beide überlagern, eine von konstantem Betrag, die andere von unregelmäßigem Charakter. Bei einer Spitzenfunkenstrecke befinden sich in der Nähe der beiden Elektroden Stellen großer Feldstärke, während in der Mitte der Funkenstrecke die Feldstärke geringer ist. Nach N. Campbell entsteht die Entladung in der Nähe der Elektroden, da hier allein eine genügend große Feldstärke zur Stoßionisation vorhanden ist; er glaubt in der regelmäßigen Verzögerungszeit diejenige Zeit erblicken zu können, die die Entladung braucht, um von den Stellen hoher Feldstärke zu Stellen niedriger Feldstärke vorzuschreiten. Die unregelmäßige Verzögerungszeit käme dadurch zustande, daß

1) E. Marx, Hdb. der Radiologie 1. S. 283. Leipzig 1920.

2) E. Warburg, Experimentalphysik 17. u. 18. Aufl. S. 392. Tübingen 1920.

3) F. W. Peek jun., Dielectric Phenomena. New York 1915.

4) N. Campbell, Phil. Mag. 38. S. 214. 1919.

an den Stellen hoher Feldstärke ein primäres Ion oder Elektron sein muß, das die Entladung auslöst. Das Vorhandensein eines Ions oder eines Elektrons an einem bestimmten Orte ist etwas Zufälliges, so daß daher die unregelmäßige Verzögerungszeit den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen wäre. Bei einer Kugelfunkstrecke, deren Elektrodenabstand gering war gegen den Durchmesser der Elektroden, bei der also der Funkenübergang in einem merklich homogenen Feld vor sich geht, fand Campbell die regelmäßige und merkwürdigerweise auch oft die unregelmäßige Verzögerungszeit unmerklich klein.

Es könnte noch folgender Erklärungsversuch, der sich noch mehr an Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen anlehnt, aufgestellt werden. Damit sich ein Funken bilden kann, muß wohl folgendes erfüllt sein:

1. Es muß ein primäres Elektron vorhanden sein, das die Entladung auszulösen hat.

2. Dieses Elektron muß längs seiner freien Weglänge mindestens die zur Stoßionisation nötige Potentialdifferenz durchlaufen, und ferner müssen auch die von ihm erzeugten Ionen und Elektronen, sowie deren Nachkommenschaft so günstige Stoßbedingungen haben (hinreichend große frei durchlaufene Weglängen), um oft genug wieder ionisieren zu können. Sind dagegen die zufälligen Stoßbedingungen nicht so günstig, so wird sich ein großer Teil der stoßenden Teilchen „totlaufen“, die Ionenlawine wächst nicht genügend stark an, und die beginnende Entladung hört schon während ihrer Ausbildung auf.

Es ist wohl anzunehmen, daß nicht bei jedem primären Elektron alle diese Bedingungen erfüllt sind. Aus diesem Grunde müßte die Verzögerungszeit verschiedene Werte bei sonst gleichen Bedingungen annehmen. Ferner kann aus diesen Betrachtungen wohl sicher geschlossen werden, daß durch Verstärkung der primären Ionisation, z. B. durch ultraviolette oder radioaktive Bestrahlung, die Verzögerungszeit kleiner werden muß, da hierdurch eine größere Zahl primärer Elektronen zur Bildung des Funkens in Frage kommen.

§ 3. Die Ergebnisse von zwei neueren Arbeiten stehen nun in scheinbarem Widerspruch mit diesen Überlegungen. Pedersen¹⁾ fand nämlich, daß die Verzögerungszeit keine be-

1) P. O. Pedersen, Ann. d. Phys. 71. S. 317. 1923.

trächtlichen Schwankungen aufweist, und daß sie unabhängig von der äußeren Bestrahlung ist. Er beschäftigte sich nur mit Verzögerungszeiten von der Größenordnung 10^{-8} Sekunden. Ein großer Nachteil seiner Untersuchung besteht darin, daß die Überspannung ¹⁾ nicht angegeben wird und auch wohl kaum mit seiner Methode exakt gemessen werden kann, obgleich doch diese Größe für die Funkenverzögerung von bestimmendem Einfluß ist. Auch die ganze Versuchsanordnung von Pedersen ist so wenig durchsichtig, daß man kaum exakt sagen kann, was eigentlich gemessen wird. Jedenfalls ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß die von Pedersen gemessenen konstanten Verzögerungszeiten nur Apparatkonstanten darstellen. Es wäre sehr wünschenswert, wenn die Pedersen'schen Ergebnisse über die kleinen Verzögerungszeiten mit einer klareren Versuchsanordnung kontrolliert würden.

Als die vorliegenden Untersuchungen in vollem Gange waren, erschien eine Arbeit von E. Regener ²⁾ (nach Versuchen von W. Hiller), welcher teilweise im Gegensatz zu unseren Resultaten ³⁾, fand:

1. Die Verzögerungszeit ist eine reproduzierbare Größe.
2. Sie ist jedenfalls in trockener Luft unabhängig von der äußeren Ionisation.
3. In feuchter Luft ist sie größer als in trockener.

Regener begnügte sich damit, für eine bestimmte Überspannung nur 2—8, ausnahmsweise 13 Verzögerungszeiten zu messen, die er mittelt. Aus dem Folgenden scheint hervorzugehen, daß bei diesen Versuchen vielleicht nicht alle Fehlerquellen vermieden sind, und daß die Ergebnisse, es sei dieses mit aller Reserve gesagt, durch eine in der Funkenstrecke auftretende Polarisierung vorgetäuscht wurden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich momentan zwei Auffassungen diametral gegenüberstehen, erstens die Auffassung, daß die Funkenverzögerung eine wohldefinierte, konstante Größe sei (Pedersen), zweitens, daß es sich hier um einen statistischen

1) Unter Überspannung soll der Überschuß der angelegten Spannung über das Funkenpotential verstanden werden.

2) W. Hiller und E. Regener, Ztschr. f. Physik 23. S. 129. 1924.

3) Allerdings sind die von Hiller und Regener verwandten Drucke bedeutend größer (15—45fach) als unsere.

Wert handelt. Um zwischen diesen beiden Anschauungen zu entscheiden, wurden die vorliegenden Untersuchungen unternommen, und da, falls es sich um eine statistische Größe handeln sollte, eine große Zahl von Beobachtungen notwendig sind, wurde eine Anordnung gewählt, die die Verzögerungszeiten automatisch registriert.

In der folgenden Darstellung wird die Entwicklung der endgültigen Versuchsanordnung etwas eingehender geschildert werden. Nur so läßt sich nämlich zeigen, wie außerordentlich vorsichtig man bei derartigen Versuchen die Fehlerquellen vermeiden muß, wenn man zu richtigen Resultaten gelangen will.

§ 4. Die Meßanordnung ist aus der schematischen Fig. 1 ersichtlich.

Das rechts gezeichnete Teilstück (Funkenkreis) ist im wesentlichen die Anordnung, wie sie von E. Meyer¹⁾ für Funkenpotentialmessungen gebraucht wurde. F ist die dort beschriebene Plattenfunkenstrecke mit Messingelektroden (hier schematisch als Kugelfunkenstrecke gezeichnet) und einem Elektrodenabstand von 4,93 mm. Im Raume des Funkenüberganges ist die Homogenität des elektrischen Feldes garantiert. Die Glimmerkapazität C von 4950 cm wirkt als Blockkapazität, sie verhindert eine zu starke Entladung, schützt damit die Funkenstrecke und macht erst, nach den Untersuchungen von E. Meyer, die exakte und genau reproduzierbare Messung von Funkenpotentialen möglich. Das Voltmeter V besitzt einen inneren Widerstand von 100000 Ohm und einen Skalenwert von 10 Volt. Vor das Spiegelgalvanometer G (Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skt.) befindet sich ein Schutzwiderstand Ω_G von $5 \cdot 10^5$ Ohm. Neu, im Gegensatz zu Meyer, ist nur, daß die Primärspule eines Transformators J_1 und die Wippe W in den Funkenkreis, der Widerstand Ω_C von der Größe $5 \cdot 10^6$ bis $4 \cdot 10^8$ Ohm parallel der Blockkapazität geschaltet ist. Die Potentiometerbatterie B_1 von 100 Volt ist durch zwei hintereinandergeschaltete Schiebewiderstände Ω und Ω_{AV} geschlossen, Ω besitzt 2000 Ohm, Ω_{AV} 500 Ohm. Um das Funkenpotential zu bestimmen, wird die Wippe auf a geschaltet, das Volt-

1) E. Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919.

meter V gibt dann direkt das Funkenpotential an. Schaltet man die Wippe in Stellung b , so wird zur Funkenspannung die gewünschte Überspannung ΔV angelegt (abgelesen am Voltmeter ΔV)¹⁾. Der Widerstand Ω_C entlädt nach jedem Funken die Blockkapazität.

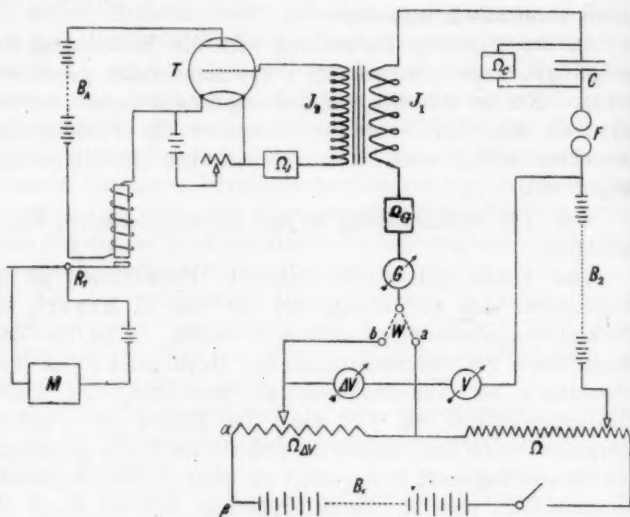


Fig. 1.

Sobald ein Funke überspringt, was durch den Ausschlag des Galvanometers G konstatiert wird, entsteht wegen des Stromstoßes an den Enden der Sekundärspule J_2 des Transformators eine Spannungsdifferenz, welche dazu benutzt wird, um den Anodenstrom einer Verstärkerröhre zu steuern. Dazu ist das eine Ende des Transformators mit dem Gitter, das andere unter Zwischenschaltung eines Widerstandes nach Krüger²⁾ Ω_r (10^9 Ohm) mit einer passenden Stelle des Heizstromkreises der Verstärkerröhre T verbunden; dabei war so

1) Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß die Einstellungen der Voltmeter V und ΔV voneinander abhängen; die Veränderung des einen bewirkt eine Veränderung des anderen; der gewünschte Wert kann aber stets durch successives Approximieren erhalten werden.

2) F. Krüger, D. R. P. Nr. 33469.

geschaltet, daß bei wachsender Stromstärke im Funkenkreis das Gitter positiv geladen wird. Setzt ein Funke ein, so erhält das Gitter eine positive Spannung gegen den Glühfaden; ein Gitterstrom setzt ein, der den Anodenstrom vermindert. Nimmt dann die Stromstärke im Funkenkreis ab, so tritt ebenfalls eine Verminderung des Anodenstromes ein, denn das Gitter wird in diesem Falle negativ gegen den Glühfaden geladen, und behält diese negative Vorspannung wegen des hohen Widerstandes Ω_j während einer gewissen Zeit, die von der Gitterisolation abhängig¹⁾ ist, bei. Um einen stärkeren Anodenstrom zu bekommen, wurden in Wirklichkeit 2 Röhren parallel geschaltet. Im Anodenstromkreis liegt die Batterie B_A von 120 Volt und die Spule des Relais R_1 , das den Morsestromkreis mit dem Doppelschreibmorseapparat M in Ruhestromschaltung öffnet und schließt. Sobald bei einem Funkenübergang der Anodenstrom vermindert wird, unterbricht das Relais R_1 den Morsestromkreis; dieser Moment wird auf dem Registrierstreifen festgehalten. Das Aussehen eines solchen Streifens erläutert Fig. 2.

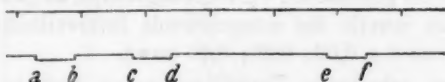


Fig. 2.

Die obere Registrierlinie enthält die Zeitmarken, die von einer guten Uhr mit elektrischem Sekundenkontakt betätigt wurden, die untere Linie zeigt die Registrierung der Funkenereignisse. In dem Momente a hat ein Funke eingesetzt, der Anodenstrom wurde dabei vermindert und nimmt erst im Zeitpunkt b seinen ursprünglichen Wert wieder an. In c setzt ein weiterer Funke ein. Als Funkenverzögerung wurde der Zeitabstand a bis c angesprochen, d. h. die Zeit, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Funken verfließt.²⁾

1) Gute Gitterisolation zeigen z. B. oft die Telefunkenröhren Type RE16. Im Sommer war sie allerdings auch bei diesen Röhren sehr schlecht, es erwies sich dann als günstig, die Röhren zusammen mit einem Schälchen P_2O_5 unter eine Glasglocke zu stellen.

2) Die Ausmeßgenauigkeit war bei den ersten Versuchen 0,05 Sek., bei den späteren wurde sie auf 0,02 Sek. gesteigert.

§ 5. Die Messungen beschränken sich bis jetzt nur auf Funken in Luft; in den Vorversuchen wurden Drucke von 3–4 mm gewählt, doch wird später auch die Druckabhängigkeit festgestellt werden. Die Glasapparatur ist dieselbe, wie sie von E. Meyer¹⁾ beschrieben wurde, sie besteht aus dem Funkengefäß, einem MacLeod-Manometer zur Druckmessung und einem P_2O_5 -Rohr, das durch einen Hahn von dem Entladengefäß abgeschlossen werden kann. Im Entladengefäß befand sich bei den Versuchen Nr. 1–37 außerdem noch ein kleines P_2O_5 -Schälchen. Als Ionisator diente für die Versuche Nr. 1–25 ein Mesothorpräparat von 2 mg Radiumäquivalent, für die Versuche Nr. 26 und folgende ein solches von 8 mg Ra-Äquivalent.

Es ergab sich nun als erstes Resultat ganz unzweideutig, daß die Verzögerungszeit bei gleichen Bedingungen verschiedene Werte annimmt. Um die Verteilungskurven zu ermitteln, wurde festgestellt, wie viele Verzögerungszeiten in ein Intervall von t bis $t + 0,25''$ ($t = 0,00; 0,25; 0,50''$ usw.) fallen. Als Ordinate wurde diese Zahl n_t , ausgedrückt in Prozenten der Gesamtzahl der gemessenen Verzögerungszeiten, aufgetragen. Als Abszisse ist jeweils die entsprechende Intervallmitte gewählt ($t + 0,125$, wo $t = 0,00; 0,25; 0,50$ usw.).

Die so erhaltenen Verteilungskurven besitzen alle die Form der beiden in Fig. 3 dargestellten Kurven.

Beide Kurven der Fig. 3 sind am selben Tage unter denselben Bedingungen aufgenommen. Das Funkenpotential war 461 Volt, die Überspannung 2 Volt. Das Mesothorpräparat befand sich 20 cm horizontal vom Entladengefäß entfernt. Am Vorabend der Messung war die Apparatur mit frischer Luft gespült und auf 3,23 mm ausgepumpt worden. Im Entladengefäß befand sich das erwähnte P_2O_5 -Schälchen. Versuch Nr. 7 besteht aus 800, Nr. 8 aus 529 Verzögerungszeiten. Der arithmetische Mittelwert der Verzögerungszeiten, der im folgenden kurz mit mittlerer Verzögerungszeit bezeichnet werden soll, ist bei Versuch Nr. 7 1,77 Sek., bei Nr. 8 1,73 Sek. Die Abweichung der beiden Meßreihen voneinander gibt einen ungefähren Anhalt über die zu erreichende Meßgenauigkeit.

1) a. a. O.

§ 6. Hr. Prof. Dr. M. v. Laue hatte die Freundlichkeit, im Herbst 1923 die Verteilungsfunktion der Verzögerungszeiten auf Grund von Wahrscheinlichkeitsüberlegungen zu berechnen; ich bin ihm deswegen zu großem Dank verpflichtet.

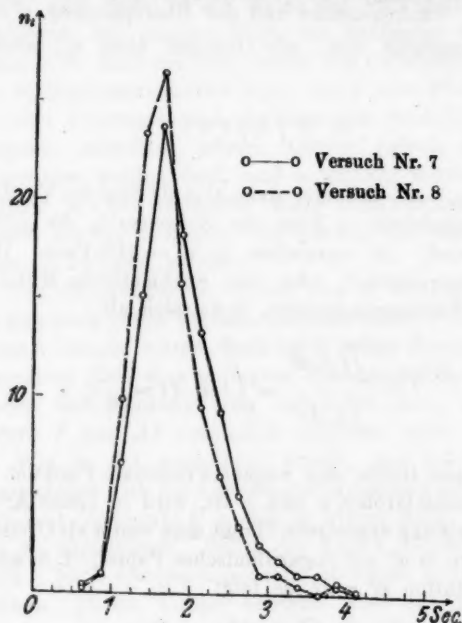


Fig. 8.

Die Theorie¹⁾ ergibt, daß die prozentuale Anzahl n_i der Verzögerungszeiten, die in das Intervall t bis $t + dt$ fallen,

$$(1) \quad n_i dt = p \cdot \beta \cdot e^{-p\beta t} dt$$

sein muß. Dabei bedeutet β die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von dem auslösenden radioaktiven Präparate in dem Raume der Funkenentladung ein Elektron oder Ion gebildet wird. β hängt also ab von der Stärke und dem Abstände des Präparates von der Funkenstrecke, sowie von dem Volumen des Funkenraumes und der Ionisierungsfähigkeit des verwendeten

1) Vgl. die nachfolgende Bemerkung von M. von Laue, S. 261.

Gases. p dagegen ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein solches primäres Elektron oder Ion sich durch Stoßionisation so stark vermehren kann, daß es wirklich zur Funkenentladung kommt. p ist also abhängig von der Natur des Gases, der Länge der Funkenstrecke und der Überspannung.

Es empfiehlt sich, als Ordinate nicht n_i , sondern das Integral

$$(2) \quad n_i^\infty = \int_i^\infty n_t dt = e^{-p\beta t}$$

aufzutragen. n_i^∞ bedeutet dann also die Zahl der Verzögerungszeiten, ausgedrückt in Proz. der Gesamtzahl, die größer oder gleich t sind. Im speziellen ist $n_0^\infty = 100$ Proz. Die mittlere Verzögerungszeit, oder das arithmetische Mittel der gemessenen Verzögerungszeiten, findet sich als

$$(3) \quad \bar{t} = \frac{\int_0^\infty t \cdot n_t \cdot dt}{\int_0^\infty n_t \cdot dt} = \int_0^\infty t \cdot n_t \cdot dt = \frac{1}{p \cdot \beta}.$$

Da diese Größe eine bequeme rationale Funktion der charakteristischen Größen p und β ist, wird in dieser Arbeit stets ihre Bestimmung angestrebt. Trägt man weiter als Ordinate nicht n_i^∞ , sondern $\ln n_i^\infty$ auf (logarithmisches Papier), d. h. macht man die Substitution $n_i^\infty = e^y$, so folgt

$$(4) \quad \ln n_i^\infty = y = -p \cdot \beta \cdot t.$$

Dabei entspricht also dem Werte $t = 0$ der Wert $y = 0$ und somit $n_0^\infty = 1 = 100$ Proz. Setzt man im speziellen $y = -1$, so wird dadurch ein t^* bestimmt, das gerade die mittlere Verzögerungszeit ist.

$$t^* = \frac{1}{p \cdot \beta} = \bar{t}.$$

Dem Werte $y = -1$ entspricht aber

$$n_i^\infty = e^{-1} = \frac{1}{e} = 0,3679 = 36,8 \text{ Proz.}$$

Die mittlere Verzögerungszeit findet sich also einfach als diejenige Abszisse, die zur Ordinate $n_i^\infty = 36,8$ gehört.

§ 7. Ein Blick auf die Kurvenform der Fig. 3 zeigt, daß die Meßresultate mit der Theorie gar nicht übereinstimmen, denn ein Maximum von n_i bei einer endlichen, von Null verschiedenen Verzögerungszeit ist nach Gl. (1) in § 6 unmöglich. Es könnte nun zwar in der Natur der Verzögerungszeit begründet liegen, daß mittlere Werte am häufigsten vorkommen. Dies wäre z. B. dann der Fall, wenn, wie Campbell (vgl. § 2) für eine Spitzenfunkenstrecke fand, auch eine Plattenfunkenstrecke eine konstante und daneben eine veränderliche Verzögerungszeit aufweisen würde. Bevor jedoch ein solcher Schluß gezogen werden darf, muß untersucht werden, ob nicht etwa Fehler in der Apparatur diese merkwürdige Form der gefundenen Kurven bedingen. Es können hier folgende Möglichkeiten in Betracht kommen:

1. Die Blockkapazität C (vgl. Fig. 1) entlädt sich nicht vollkommen nach jedem Funken über den hohen Widerstand Ω_0 . Aus diesem Grunde würde dann nach jedem Funken während einer gewissen Zeit eine geringere Spannungsdifferenz an den Elektroden der Funkenstrecke vorhanden sein, als an den Voltmetern V und ΔV zusammen abgelesen wird.

2. Wie in § 4 ausgeführt wurde, und wie aus Fig. 2 direkt ersichtlich, ist die Aufschreibevorrichtung erst nach einer gewissen Zeit (Zeitpunkt b in Fig. 2) wieder fähig, einen neuen Funken zu registrieren. Sollte ein Funke während des Zeitintervalls a bis b übergegangen sein, so würde er gar nicht aufgeschrieben. Dieser Fehler bewirkte also das Fehlen aller Verzögerungszeiten bis zu der Größe des Zeitabschnittes $a b$.

3. Voraussetzung der Anordnung ist, daß sämtliche Apparate, die den Funken zu registrieren mithelfen, synchron mit der Entladung, d. h. ohne eigene Verzögerung arbeiten. Daß die Verstärkerröhre sich mit dem Funken synchron betätigt, darf wohl bei der gebrauchten Meßgenauigkeit angenommen werden. Dagegen könnte das Relais R_1 und auch der Morseapparat M störende Abweichungen vom synchronen Funktionieren zeigen. Ein solches Verhalten würde wie ein Nullpunktsfehler in der Zeitbestimmung wirken.

4. Es könnten Polarisierungseffekte in der Funkenstrecke auftreten. In diesem Falle würde die Entladung bewirken, daß nach jedem Funken die Spannungsdifferenz an den Elek-

troden wegen Bildung einer Gegenspannung an der Metalloberfläche, die durch Anlagerung von Ladungen an dieselbe entstehen könnte, sinkt, um erst nach einer gewissen Zeit auf ihren ursprünglichen Wert zu steigen.

5. Durch die Entladung könnte der Gasinhalt der Funkenstrecke verändert werden, und es müßte eine gewisse Zeit verfließen, bis wieder die Zustände wie vor dem Funken vorhanden wären.

6. Elektrische Schwingungen würden bewirken, daß das Potential zu gewissen Zeiten an der Funkenstrecke größer oder kleiner ist, als an den Meßinstrumenten abgelesen wird, und daher zu falschen Ergebnissen führen.

Während die Fehlermöglichkeiten Nr. 1 bis 4 eine Verlängerung der Verzögerungszeit hervorrufen, also die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie (zu wenig kleine Verzögerungszeiten) erklären können, ist die Art des Einflusses von Nr. 5 und 6 von vornherein nicht abzuschätzen.

§ 8. ad 1. Entlädt sich ein Kondensator über einen Widerstand mit zu vernachlässigender Selbstinduktion, so ist der zeitliche Verlauf der Spannungsdifferenz am Kondensator durch

$$V_t = V_0 e^{-\frac{t}{C \cdot R}}$$

gegeben, wo V_0 die Anfangsspannung, C die Kapazität und R der Widerstand ist. In den Versuchen Nr. 1 bis 10 war C gleich 4950 cm und $R = \Omega_C$, $\Omega_C = 4,2 \cdot 10^8$ Ohm. Daraus folgt

$$C \cdot R = 2,3 (s)$$

so daß erst nach 10 Sekunden die Spannung der Blockkapazität auf 1 Proz. ihres Anfangswertes gesunken ist. Fehler 1 war also bei diesen Versuchen sicher vorhanden. Von Versuch Nr. 11 ab wurde ein kleinerer Widerstand $5 \cdot 10^8$ Ohm gewählt. Die Entladungsdauer ist dann ungefähr 100 mal kleiner, so daß nach etwa 0,1 Sekunden die Blockkapazität auf 1 Proz. entladen ist. Dies genügt, da gleichzeitig Fehler Nr. 2 von § 7 behoben wurde.

ad 2. Durch eine Verbesserung der Schaltung (vgl. Fig. 4) wurde erreicht, daß während der Zeit $a-b$ gar kein Funken überspringen kann. Die Punkte α und β des Potentiometerkreises in Fig. 1 sind nicht mehr direkt durch einen Draht,

sondern über einen variablen Widerstand ($\Omega_{\delta V}$ bis 1100 Ohm) miteinander verbunden, der seinerseits durch das Relais R_2 kurzgeschlossen werden kann. Der Schalter A ist während des Versuchs dauernd offen. Das Relais R_2 wird vom Morsestrom gesteuert; sobald bei Funkenübergang im Zeitpunkt a (Fig. 2) der Morsestromkreis durch R_1 geöffnet wird, schaltet das Relais R_2 den Widerstand $\Omega_{\delta V}$ in Serie mit den Potentiometerwiderständen Ω und $\Omega_{\delta V}$; dadurch wird die Spannung

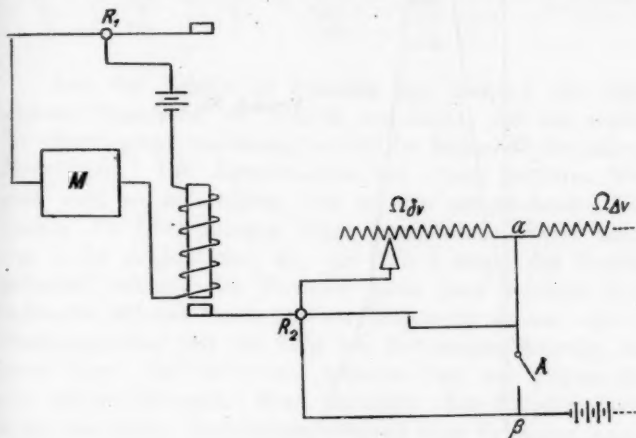


Fig. 4.

an der Funkenstrecke bis unter das Funkenpotential heruntergedrückt. Die Größe von $\Omega_{\delta V}$ wird so gewählt, daß das Potential nur einige Volt unter das Funkenpotential sinkt. Wenn das Relais R_1 im Zeitpunkte b den Morsestromkreis schließt, schaltet Relais R_2 automatisch durch Kurzschließen von $\Omega_{\delta V}$ die volle Spannung wieder an die Funkenstrecke an, so daß von diesem Momente ab die Möglichkeit einer Entladung wieder vorhanden ist. Als Funkenverzögerung ist jetzt der Zeitabstand $b-c$ anzusprechen. Da die Dauer des Intervalls, währenddessen die Spannung an der Funkenstrecke unter dem Funkenpotential ist, und die die Ruhezeit genannt werden soll, mindestens 0,5—0,6 Sekunden betrug, ist damit auch der Fehler 1 völlig behoben.

Das Ergebnis dieser Verbesserung veranschaulicht Fig. 5.

Der Charakter der Kurve ist derselbe wie früher, es zeigt sich wieder ein Maximum bei einer endlichen, von Null verschiedenen Vorzögerungszeit. Im wesentlichen hat nur eine Verschiebung der Kurve nach links stattgefunden.

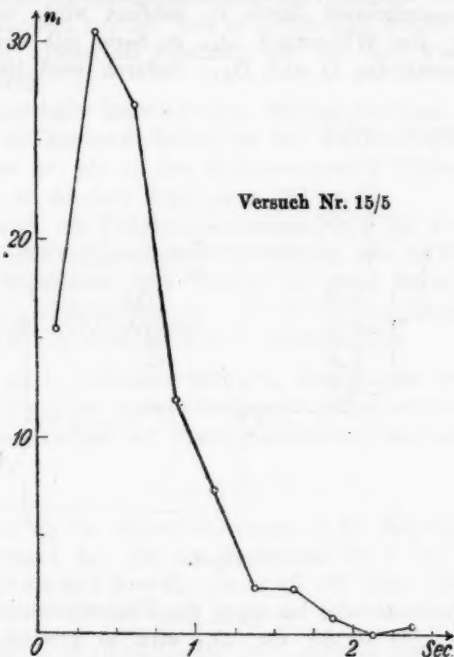


Fig. 5.

Mit der so verbesserten Anordnung wurde auch die Abhängigkeit der mittleren Verzögerungszeit von der Überspannung und der äußeren auslösenden Ionisation ermittelt. Tab. 1 gibt das Resultat eines Versuches. Kurve Fig. 5 ist ein Einzelversuch dieser Reihe. Das Funkenpotential wurde zu Anfang mit 508 Volt festgestellt, stieg aber auf 509 Volt an (Ablesegenauigkeit des Voltmeters 1 Volt). Der Druck war 3,7 mm, die Luft hatte dabei über einen Monat über P_2O_5 gestanden und war somit gut getrocknet.

Tabelle 1.

Versuch Nr. 15.

| Nr. | d | ΔV | t | F.-Pot. | Bemerkungen |
|-----|-----|------------|------|---------|---------------------|
| 1 | 20 | 2 | 2,78 | 508 | Chronograph versagt |
| 2 | 20 | 2 | — | 508 | |
| 3 | 20 | 6 | 0,46 | 508 | |
| 4 | 20 | 4 | 1,00 | 508 | |
| 5 | 30 | 6 | 0,58 | 509 | |
| 6 | 60 | 6 | 0,51 | 509 | |
| 7 | 120 | 6 | 0,62 | 509 | |

Aus der Tabelle (d bedeutet den Abstand des radioaktiven Präparates) ist deutlich ersichtlich, daß die mittlere Verzögerungszeit unabhängig ist von der Intensität der äußeren Bestrahlung. Die Abweichungen von einem mittleren Wert sind wohl so zu erklären, daß bei den entsprechenden Versuchen die Überspannung etwas verschiedene Werte besaß, was leicht möglich war, da, wie Tab. 1 zeigt, das Funkenpotential während des Versuchs nicht ganz konstant blieb. Schon bei früheren Versuchen war festgestellt worden, daß das Funkenpotential mit der Zahl der Entladungen ansteigt, und zwar derart, daß nach einer größeren Zahl von Funken sich ein nahezu konstanter Wert einstellte. Zur Erzielung möglichst konstanter Verhältnisse während eines Versuches wurden jeweils vor der Messung 5—10 Minuten lang Funken mit der später gebrauchten Überspannung erzeugt. Das Funkenpotential blieb dann beim Versuch selbst, wie dies auch Versuch Nr. 15 zeigt, auf ungefähr 1 Volt konstant. Diese Maßnahme war aber in der endgültigen Anordnung (§ 11) nicht mehr notwendig.

Es mag darauf aufmerksam gemacht sein, daß die Messungen dieses Paragraphen in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Regener (a. a. O.) stehen. Weiter unten wird aber gezeigt werden, daß unsere Messungen noch durch Fehler gefälscht sind.

§ 9. Nach der Theorie sollte die mittlere Verzögerungszeit umgekehrt proportional der äußeren Bestrahlung sein. Da diese wiederum mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt, so sollte die mittlere Verzögerungszeit proportional dem Quadrate

des Abstandes des auslösenden radioaktiven Präparates sein. Dieses Gesetz wird durch diese Versuche nicht bestätigt, und auch die gefundenen Verteilungskurven stützen die Theorie nicht. Doch können immer noch Apparatfehler die Ergebnisse beeinflussen. Es wäre z. B. noch möglich, daß direkt nach einer Entladung das Funkenpotential einen anderen Wert besitzt wie vor derselben; dabei könnte der Grund dafür in Polarisierungseffekten der Funkenstrecke oder in einer Gasveränderung liegen (Fehler 4 oder 5 von § 7). In diesem Falle bleibt dann nichts anderes übrig, als nach jedem Funken so lange zu warten, bis die durch die Entladung verursachten Störungen genügend abgeklungen sind.

§ 10. Um dies zu verwirklichen, wurde ein Stromtaster in den Morsestromkreis geschaltet; sobald bei Funkenübergang der Morsestromkreis durch R_1 (Fig. 4) geöffnet war, wurde dieser Stromtaster geöffnet. Der Morsestromkreis blieb also offen, auch wenn er bei R_1 durch das Relais wieder geschlossen wurde. Erst nach Schluß des Stromschlüssels war alles wieder bereit zur richtigen Registrierung.¹⁾ Auf diese Weise konnte nach jedem Funken eine beliebige Zeit lang gewartet werden.

Die Folge dieser Verbesserung ist aus Fig. 6 zu ersehen. Die Kurve mit Taster besitzt eine Ruhezeit von etwa 5 Sekunden, diejenige ohne Taster eine solche von 0,2 Sekunden. Dieser letzte geringe Wert wurde erreicht, indem zwischen Gitter und Glühfaden der Verstärkerröhre ein passender Widerstand geschaltet wurde, was einer Verschlechterung der Gitterisolation gleichkommt; während des ganzen Versuches Nr. 24 blieb der Widerstand angeschaltet. Das Funkenpotential war 513 Volt und stieg bis auf 515 Volt am Schlusse des Versuches, die Überspannung betrug 4 Volt. In der Anordnung war die Blockkapazität herausgenommen, doch befand sich vor dem Galvanometer ein Schutzwiderstand von $4,2 \cdot 10^8$ Ohm. Die Zahl der registrierten Verzögerungen ist bei der Kurve mit Taster 449, bei der ohne Taster 567.²⁾ Beide Kurven sind an demselben

1) Wie aus Fig. 4 hervorgeht, wird auch erst im Moment des Einschaltens dieses Stromtasters das richtige Funkenpotential mit der Überspannung wieder an die Funkenstrecke angelegt.

2) Die Ausmeßgenauigkeit des Streifens war 0,02 Sekunden.

Nachmittag aufgenommen worden. Nach einem Vorversuch von 250 Funken mit größerer Überspannung wurden 265 Verzögerungen mit Taster, dann 567 ohne Taster und am Schluß nochmals 184 mit Taster aufgenommen; zwischendurch wurde immer das Funkenpotential neu bestimmt.

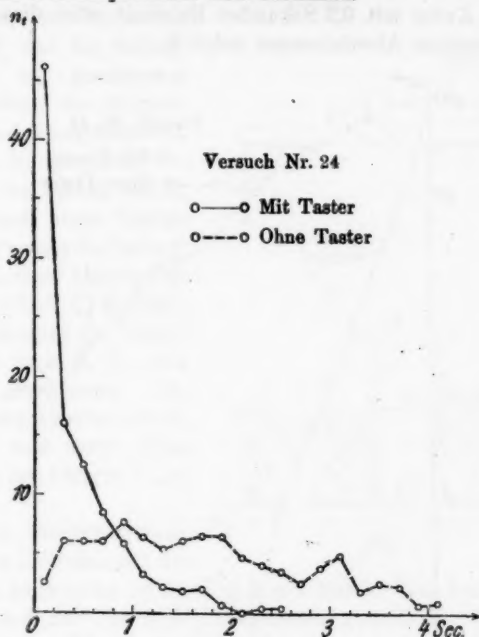


Fig. 6.

Die Kurve mit der Wartezeit 0,2 Sekunden besitzt deutlich den Charakter der früheren Kurven, nämlich ein wenn auch flaches Maximum bei einer endlichen Verzögerungszeit. Wegen der bedeutend geringeren Ruhezeit gegenüber den früheren Versuchen ist auch nur eine qualitative Übereinstimmung zu erwarten; bei höherer Überspannung ergab sich auch bei 0,2 Sekunden Ruhezeit ein scharfes Maximum. Dagegen weist die Kurve mit 5 Sekunden Ruhezeit nach jeder Entladung einen ganz anderen Charakter auf, und zwar einen solchen, wie er von der Theorie (Gl. 1) verlangt wird.

Fig. 7 gibt denselben Versuch in anderer Darstellung wieder. Als Ordinate ist hier n_i^∞ (vgl. § 6) auf logarithmischer Skala aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß es beim Versuche mit Taster möglich ist, eine Gerade durch den Punkt 100 zu legen, die die Kurve in ihrem ganzen Verlaufe gut approximiert. Bei der Kurve mit 0,2 Sekunden Ruhezeit wäre dies nur mit systematischen Abweichungen möglich.

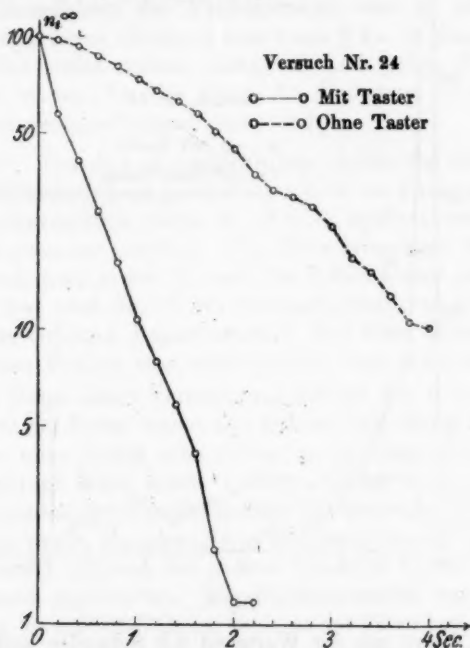


Fig. 7.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß, falls nach jedem Funken eine genügend lange Zeit gewartet wird, das Experiment mit der Theorie, was die Verteilungskurve anbetrifft, qualitativ übereinstimmt.

§ 11. Für die endgültige Anordnung war es wünschenswert, daß automatisch nach jeder Entladung eine genügend lange Ruhezeit eingeschaltet wird. Um dieses zu erreichen,

wurde ein sogenanntes Zeitrelais konstruiert. Fig. 8 gibt eine horizontale und eine vertikale Aufsicht hiervon.

Der Ebonitbalken B ist um die unterteilte Achse A drehbar. In der Ruhelage fließt durch den Elektromagneten EM ein Strom, wodurch das Eisenstück E angezogen und die Kontaktstelle, die durch die Feder F_1 und den Stift K_1 gebildet ist, geschlossen wird. Wird der Magnetstrom in EM ausgeschaltet, so stößt die gespannte Feder F_1 den Balken von K_1 fort. Nach einer Vierteldrehung macht die Feder F_2 während einer kurzen Zeit mit dem Stift K_2 Kontakt, dann schwingt der Balken zurück, und $K_1 F_1$ wird wieder geschlossen. Die Zuführungsklemmen für K_2 und F_2 sind durch Glimmer von den übrigen Teilen isoliert.

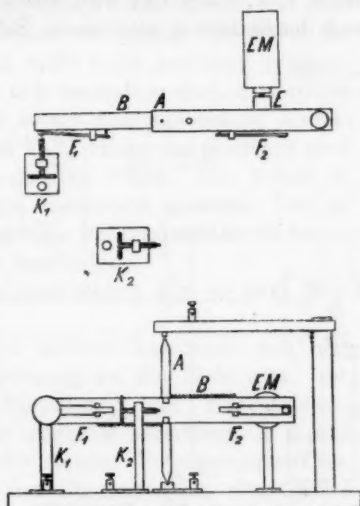


Fig. 8.

Die Zusammenschaltung des Zeitrelais mit der übrigen Anordnung ist aus Fig. 9 ersichtlich. Vom Zeitrelais ZR selbst sind nur die Anschlußklemmen gezeichnet, F_2 und K_2 sind mit der Blockkapazität verbunden.

Sobald nach einer Entladung durch R_1 der Morsestrom ausgeschaltet wird, setzt einerseits das Relais R_2 wie früher die Elektrodenspannung unter das Funkenpotential, andererseits wird durch R_2 der Elektromagnet EM ausgeschaltet, und der Balken des Zeitrelais beginnt sich zu drehen. Somit wird der Morsestromkreis auch an der Stelle $K_1 F_1$ geöffnet. Nach einer Vierteldrehung entlädt das Zeitrelais die Blockkapazität durch Schließen von $F_2 K_2$ und schwingt wieder zurück, um die Kontaktstelle $K_1 F_1$ wieder zu schließen. Die Schwingungsdauer des Zeitrelais variiert von 4 bis 5,5 Sekunden. Wie früher (§ 4) erläutert wurde, erstreckt sich wegen des Ver-

haltens der Verstärkerröhre das Registrierzeichen eines Funkens über eine Zeit von etwa 0,6 bis 1,5 Sekunden (vgl. Fig. 2 von a bis b). Nach dieser Zeit schließt das Relais R_1 wieder den Morsestromkreis. Bei den früheren Anordnungen war er dann auch völlig geschlossen, jetzt aber ist er noch an der Stelle $F_1 K_1$ offen, und wird hier erst etwa 4 bis 5 Sekunden nach der Entladung geschlossen. Sobald F_1 die Spitze K_1 berührt,

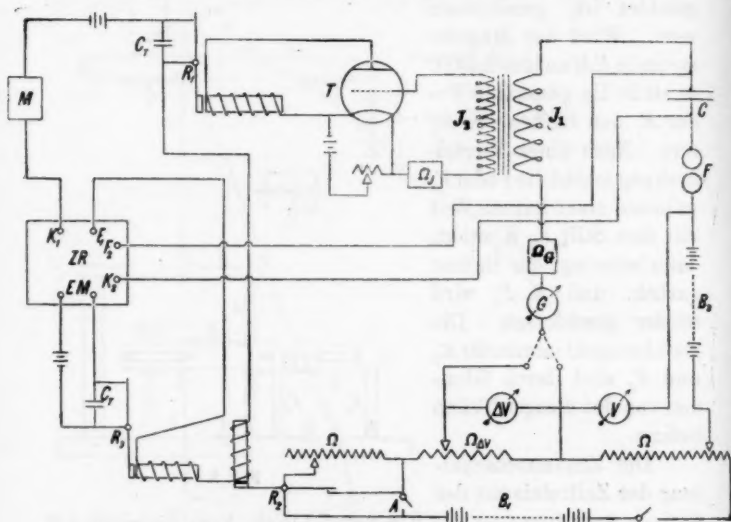


Fig. 9.

fließt der Morsestrom wieder; dadurch wird das Relais R_2 geschlossen, worauf der Elektromagnet EM das Eisenstück E des Balkens B anzieht, und damit die Feder des Kontaktes F_1 spannt. Gleichzeitig legt R_2 wieder die volle Spannung an die Funkenstrecke. Die Telephonkapazitäten C_T von 2 Mf. verhindern Funkenbildung an den entsprechenden Kontakten der Relais.

Bei dieser Anordnung ist ein Nullpunktsfehler (vgl. § 7.3) schwer zu vermeiden. Es dauert nämlich nach Schließung von $F_1 K_1$ wegen der Selbstinduktion der Elektromagnete eine gewisse Zeit, bis die Elektromagnete der Relais genügend

kräftig geworden sind, um ihre Anker zu betätigen. Hinzu kommt noch folgendes. Damit das Zeitrelais dauernd funktioniert, ist es nötig, daß die Feder F_1 vor jedem Funken genügend gespannt wird; dazu ist eine gewisse kurze Zeit notwendig, die verflossen sein muß, bevor wieder die volle Spannung an die Funkenstrecke durch R_2 gelegt wird. Würde die volle Spannung früher angelegt werden, so könnte die Feder bei sofort einsetzender Entladung nicht mehr genügend gespannt werden, und die Folge wäre, daß der Balken einen zu geringen Antrieb bekommt, um wieder in die Ausgangsstellung zurückkehren zu können. In diesem Falle bliebe das Zeitrelais nach den ganz kurzen Verzögerungszeiten stehen. Als Relais R_2 wurde daher ein etwas träges Instrument gewählt. Der bei dieser Anordnung stets aufgetretene Nullpunktfehler ist hauptsächlich in dieser Maßnahme begründet.

Zur Ermittlung des Nullpunktfehlers gibt es zwei Möglichkeiten:

a) Experimentell wird er dadurch bestimmt, daß man eine genügend große Überspannung an die Elektroden legt, und zugleich die äußere Bestrahlung der Funkenstrecke durch Nähern des Präparates möglichst vergrößert, d. h. daß man Entladungen mit verschwindender Verzögerungszeit erzeugt. Die so noch auf dem Chronographen registrierten „Verzögerungszeiten“ geben dann direkt den Nullpunktfehler; er erweist sich bis auf die Meßgenauigkeit konstant. Bestimmt wurde er stets vor und nach einem Versuche. Er soll mit t_0 bezeichnet werden.

b) Auch aus den erhaltenen Verteilungskurven kann der Nullpunktfehler abgeleitet werden. Dazu eignet sich am besten die Darstellung von n_t^∞ als Funktion von t mit logarithmischer Ordinatenkala (§ 6): Man ziehe die die Kurve approximierende Gerade (vgl. das in Fig. 10 dargestellte Beispiel); der auf ihr liegende Ordinatenwert 100 besitzt dann einen endlichen Abszissenwert, welcher gerade der Nullpunktfehler ist, denn alle Verzögerungen (oder 100 Proz.) sind größer als Null. Beide Werte, der experimentell festgestellte und der aus den Kurven bestimmte, zeigen jeweils gute Übereinstimmung, wie dies z. B. Versuch Nr. 36 (Fig. 10) zeigt. Experimentell war $t_0 = 0,17$ Sekunden, aus der Kurve folgt $t_0 = 0,185$ Sekunden. In Tabelle

Nr. 2 sind der Vollständigkeit halber die Meßresultate von Versuch Nr. 36 angeführt.

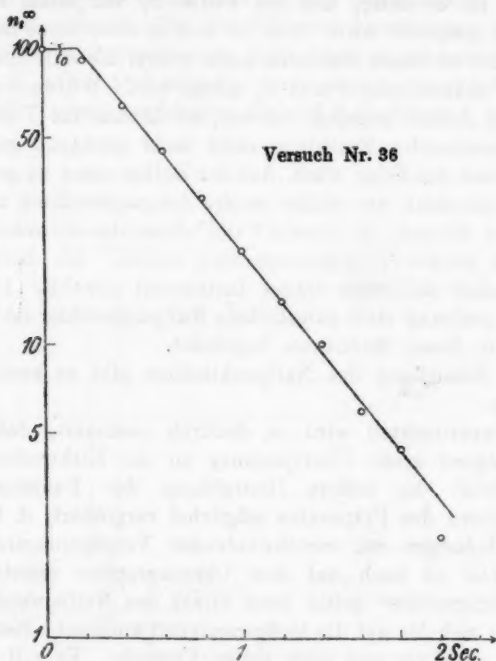


Fig. 10.

Tabelle 2.

| t | 0,00 | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,80 | 1,00 | 1,20 | 1,40 | 1,60 | 1,80 | 2,00 | 2,20 | 2,40 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| n_i^∞ | 100 | 92,3 | 63,7 | 45,0 | 31,6 | 20,8 | 13,9 | 9,9 | 5,9 | 4,4 | 2,2 | 0,9 | 0,4 |

Die Darstellung der n_i^∞ in logarithmischer Skala als Funktion der Größe der Verzögerungszeiten, die mit nur sehr geringen Abweichungen eine gerade Linie ergibt, beweist auch, wie genau nun in der neuen Versuchsanordnung die Forderung der Theorie (Gl. 4) erfüllt wird.

§ 12. Die Notwendigkeit, nach jeder Entladung eine gewisse Zeit zu warten, liegt aller Wahrscheinlichkeit nach haupt-

sächlich in einer Polarisation der Funkenstrecke, d. h. in der Erscheinung begründet, daß nach einem Funken das Funkenpotential höher ist wie vorher. Bei einer sauberen, frisch abgedrehten Funkenstrecke ist allerdings die Polarisation so gering, daß sie bei einer Funkenpotentialbestimmung nicht wahrgenommen werden kann. Je länger aber die Funkenstrecke im Gebrauche ist, um so mehr erweist sie sich polarisierbar; starke Funken geben größere Polarisation als schwache. Bei ganz schlechten Verhältnissen kann das Funkenpotential nach jedem einzelnen Funken merklich steigen, wie dies Tab. 3 zeigt, in der das gemessene Funkenpotential, sowie die am Galvanometer *G* beobachteten Ausschläge angegeben sind. Die Funkenstrecke war über 3 Monate in Gebrauch gewesen und hatte für mehrere tausend Entladungen gedient. Daß wirklich hier eine Polarisation vorhanden ist, sieht man daraus, daß nach Kommutieren der angelegten Spannung die Entladung schon bei einem viel tieferen Potential sehr kräftig einsetzt.

Tabelle 3.

18. III. 1924. $p = 3,53$ mm. Mesothor 8 mg Ra-Äquivalent in 2 cm Distanz.

| Funkenpotential | Ausschläge in mm | Bemerkungen | Funkenpotential | Ausschläge in mm | Bemerkungen |
|-----------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 489 | 10 | obere Elektrode positiv | 498 | 20 | obere Elektrode negativ |
| 497 | 25 | " " " | 501 | 15 | " " " |
| 503 | 30 | " " " | 501 | 7 | " " " |
| 503 | 10 | " " " | 507 | 10 | " " " |
| 503 | 10 | " " " | 507 | 10 | " " " |
| 502 | 7 | " " " | 507 | 10 | " " " |
| 507 | 15 | " " " | 510 | 15 | " " " |
| 508 | 20 | " " " | 511 | 15 | " " " |
| 507 | 10 | " " " | | | |
| 507 | 10 | " " " | | | |
| | | Kommutiert bei einer angelegten Spannung von 497 Volt. Es trat ein Ausschlag von 50 mm auf. | | | Kommutiert bei einer angelegten Spannung von 501 Volt. Ein Ausschlag von 60 mm trat auf. |

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß es sich um einen Polarisationseffekt handelt. Dieser verhinderte wohl auch eine

gute Funkenpotentialbestimmung, denn bei einer solchen dürfen so große Galvanometerausschläge wie in Tab. 3 nicht auftreten. Unter normalen Bedingungen betragen sie höchstens 1 bis 2 Skalenteile. Nach Herausnahme der Funkenstrecke aus dem Entladegefäß zeigte sowohl die Kathode als auch die Anode auf der Oberfläche je einen dunklen Fleck mit kräftigerer Um-

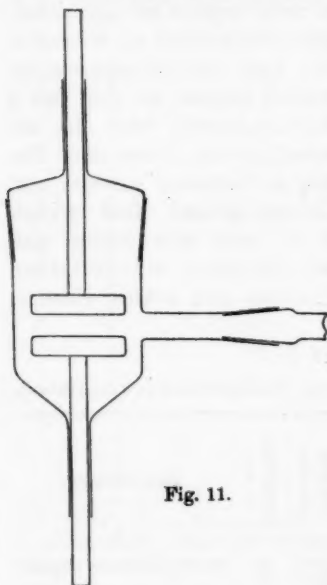


Fig. 11.

randung von der Größe der Öffnung in dem Ebonitringle, der zwischen den Elektroden liegt; doch war sowohl Fleck wie Umrandung bei der Anode schwächer. Nachdem die Elektroden frisch abgedreht waren, trat die Polarisierung weniger rasch auf, immerhin stieg das Funkenpotential während der nächsten Messung wieder um 2 Volt.¹⁾

Versuche mit einer Funkenstrecke ohne den Ebonitringle, der in der Meyerschen Funkenstrecke den Abstand der Elektroden definiert, zeigten, daß diese scheinbar weniger rasch zur Polarisierung neigt. Die Messingelektroden²⁾ von 21 mm Durchmesser (Fig. 11) sitzen dabei auf Messingstäbchen von 4 mm

Durchmesser; die Kanten der Elektroden sind etwas abgerundet. Die Elektroden wurden zuerst jede für sich mit weißem Siegellack eingekittet, dann ein sauber abgedrehter Messingring von 4,93 mm Dicke dazwischen gesetzt, der Siegellack etwas er-

1) Weitere Untersuchungen über diesen Polarisierungseffekt werden im hiesigen Institut ausgeführt. Vgl. dazu auch die Polarisierungserscheinungen in Photozellen, H. Rosenberg, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 18. 1921.

2) Die Elektroden wurden auf der Drehbank sorgfältig abgedreht; ohne die Oberfläche dann noch zu berühren, wurden sie in das Entladegefäß eingekittet.

wärmt und nun die Elektroden exakt eingestellt. Ist die richtige Stellung erreicht, so wird am Schliff des Entladefäßes eine Marke gemacht, der Ring herausgenommen, und der Schliff wieder wie vorher eingestellt. Es war so möglich, eine bis auf etwa 0,5 Volt symmetrische Funkenstrecke zu erhalten, d. h. das Funkenpotential ist bis auf 0,5 Volt unabhängig von der Richtung des elektrischen Feldes. Natürlich ist eine solche Anordnung nur oberhalb des Minimumpotentials brauchbar.

Auch mit einer derartigen Funkenstrecke war große Sorgfalt bei den Messungen geboten, fortwährend wurde die Symmetrie derselben geprüft. Dabei zeigte sich, daß nach einer Versuchsreihe von 600 Funken die Funkenstrecke um 3 Volt asymmetrisch geworden war. Sie blieb dann in diesem Zustande während Tausenden von Funken, wobei immer die gleiche Elektrode Anode war. Mit der Zeit machte sich aber nach sehr vielen Versuchen wieder Neigung zu stärkerer Polarisierung bemerkbar. Darauf wurden etwa 700 kräftige Funken bei kommutierter Spannung erzeugt; hierauf erwies sich die Funkenstrecke um 1 Volt in entgegengesetzter Richtung wie früher asymmetrisch.

Mit der Funkenstrecke ohne Ebonit wurden auch Versuche ohne Zeitrelais angestellt. Man sollte ja meinen, daß dieses jetzt überflüssig wäre, da die Polarisierung bei dieser Funkenstrecke sehr gering ist. Dabei zeigte sich folgendes: die registrierten Verzögerungszeiten wiesen einen deutlichen Gang auf. Am Anfang waren sie von derselben Größe, wie sie auch mit dem Zeitrelais erhalten wurden, nahmen dann aber, abgesehen von einigen Schwankungen, immer mehr ab, um schließlich bis auf den Wert des Nullpunktsfehlers zu sinken. Dieser Wert wurde dann, nur hier und da durch einen größeren unterbrochen, zuletzt im wesentlichen allein registriert. Ein besonders deutliches Bild hierfür gibt die folgende Reihe von Verzögerungszeiten: Versuch Nr. 55 ohne Zeitrelais: t in Sekunden: 1,18; 0,30; 0,20; 0,10; 0,12; 0,40; 0,28; 0,10; 0,18; 0,12; 0,58; 0,20; 0,10; 0,10; 0,10; 0,14; 0,12; 0,10; 0,10; 0,10.

Der Nullpunktsfehler war bei diesen Versuchen 0,095 Sekunden. Es sieht so aus, als ob durch die Entladung der Gasinhalt in der Weise etwas verändert würde, daß das Funken-

potential sinkt. Dafür spricht auch der Umstand, daß bei einer Registrierung mit Zeitrelais und einer Überspannung von $\Delta V = 20$ Volt die Verzögerungszeiten allmählich kleiner wurden. Die kräftige Entladung bei $\Delta V = 20$ Volt scheint den Gasinhalt zu stark zu verändern, als daß er sich während der Ruhezeit von 4 bis 5 Sekunden wieder regenerieren könnte. Dagegen genügt diese Ruhezeit bis zu Überspannungen von 5 Volt, da sich bei solchen Versuchen ein systematischer Gang in der Größe der Verzögerungszeiten nicht bemerkbar machte. Für höhere Überspannungen ist es deshalb nötig, durch Wahl einer kleineren Blockkapazität die Stärke der Entladung möglichst zu vermindern. Es sei noch erwähnt, daß, falls mit ganz schwachen Funken gearbeitet wurde, man auch im verdunkelten Zimmer und mit ausgeruhtem Auge von der Entladung nichts sehen konnte; bei stärkeren Funken war aber deutlich ein Lichtschimmer besonders über der Kathode sichtbar.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Zeitrelais bewirkt, daß die Nachwirkungen des einzelnen Funkens während der Ruhezeit der Apparatur abklingen können. Dabei macht sich als Nachwirkung bei Funkenstrecken mit Ebonit hauptsächlich die Polarisierung derselben bemerkbar, während bei Funkenstrecken ohne Ebonit eine der Polarisierung entgegengesetzt wirkende Erscheinung, vielleicht eine Veränderung des Gasinhaltes, in der Hauptsache störend auftritt.

§ 13. In § 7 sind die verschiedenen möglichen Fehler, die die Meßanordnung besitzen könnte, angegeben worden. Fehler 1 bis und mit 5 sind, wie gezeigt, in der endgültigen Apparatur nicht mehr vorhanden, dagegen könnte noch Fehler 6 (elektrische Schwingungen) auftreten. In der endgültigen Anordnung ist für den Schutzwiderstand Ω_g (Fig. 9) der Wert $16 \cdot 10^6$ Ohm gewählt worden. Da die Kapazität des Funkenkreises mindestens 0,5 cm ist (Kapazität der Funkenstrecke), so müßte die Selbstinduktion mindestens 30 Henry sein, damit Schwingungen vorkommen könnten. Da dies aber sicher nicht der Fall ist, so ist Fehler Nr. 6 ebenfalls nicht vorhanden.

§ 14. Mit der endgültigen Anordnung wurden auch die Versuche über die Wirkung der äußeren auslösenden Strahlung

wiederholt. Der Abstand d des Mesothorpräparates (8 mg Ra-Äquivalent) in horizontaler Richtung von der Funkenstrecke konnte von 2 bis 160 cm variiert werden. Tab. 4 enthält die Resultate eines Versuches. Am Anfang und am Schluß der Messung wurde der Nullpunktfehler t_0 bestimmt, nach etwa 20–30 Funken das Funkenpotential immer wieder neu kontrolliert.

Tabelle 4.

Versuch Nr. 53. 17. Juli 1924. $p = 3,9$ mm. Seit 10. Juli 1924 mit P_2O_5 verbunden.

| | d | ΔV | Funken- potential | $\bar{t}^1)$ | $\bar{t} - t_0$ | $\sqrt{\bar{t} - t_0}$ |
|---|-----|------------|----------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| a | 2 | 5 | 468 468 468 468 | 0,09 ₂ | — | — |
| b | 10 | 2 | 468 468 468 468 | 0,10 ₁ | 0,00 ₉ | 0,09 ₅ |
| c | 20 | 2 | 468 468 468 468 | 0,11 ₀ | 0,02 ₇ | 0,16 ₄ |
| d | 40 | 2 | 468 468 468 468 | 0,22 ₁ | 0,13 ₂ | 0,36 ₃ |
| e | 80 | 2 | 468 468 468 468 | 0,49 ₂ | 0,40 ₀ | 0,63 ₅ |
| f | 160 | 2 | 468 468 468 468 | 1,47 ₀ | 1,38 ₁ | 1,18 |
| g | 160 | 2 | 468 468 468 468 | 1,37 ₄ | 1,28 ₂ | 1,13 |
| h | 80 | 2 | 468 468 468 468 | 0,52 ₆ | 0,43 ₄ | 0,65 ₈ |
| i | 40 | 2 | 468 468 468 468 | 0,20 ₀ | 0,10 ₈ | 0,32 ₈ |
| k | 20 | 2 | 468 468 468 468 | 0,16 ₀ | 0,06 ₈ | 0,26 ₁ |
| l | 10 | 2 | 468 468 468 468 | 0,10 ₇ | 0,01 ₅ | 0,13 ₄ |
| m | 2 | 2 | 468 468 468 468 | 0,09 ₃ | — | — |

Das Funkenpotential in dieser Messung ist äußerst sorgfältig bestimmt, die Ausschläge des Galvanometers betrugen

1) Dabei bedeutet hier \bar{t} die direkt aus den registrierten Verzögerungszeiten gebildete mittlere Verzögerungszeit; in ihr steckt noch der Nullpunktfehler.

höchstens 1 mm. Wie Tab. 4 zeigt, blieb das Funkenpotential während der ganzen Messung konstant. Fig. 12 enthält die graphische Darstellung des Resultats.

Als Ordinate ist $\sqrt{i - t_0}$ aufgetragen, als Abszisse die Entfernung des Präparates von der Funkenstrecke in Zentimetern. Jeder Punkt ist aus etwa 50—60 Verzögerungen bestimmt worden. Vor Aufnahme der Kurve Nr. 63 war ein kleiner Glaskolben, der durch einen Hahn abschließbar war und schwach angefeuchtetes Zinkchlorid enthielt, mit der

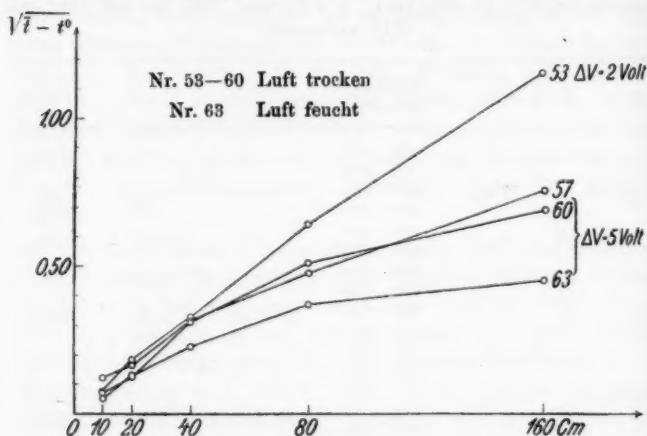


Fig. 12.

Apparatur verbunden worden. Da über ZnCl_2 ein größerer Wasserdampfdruck herrscht als über P_2O_5 , konnte die vorher mit P_2O_5 getrocknete Luft etwas angefeuchtet werden. Aus den Kurven der Fig. 12 ist jedenfalls ersichtlich, daß die mittlere Verzögerungszeit von der äußern Bestrahlung abhängig ist. Allerdings nur bei der Kurve Nr. 53 mit $\Delta V = 2 \text{ Volt}$ ergibt sich mit genügender Genauigkeit, daß die Verzögerungszeit wirklich proportional dem Quadrate der Entfernung des radioaktiven Präparates ist, d. h. proportional der äußeren Strahlungsintensität. Denn bei Gültigkeit dieses Gesetzes muß $\sqrt{i - t_0}$ als Funktion von d eine gerade Linie ergeben; dieses ist der Fall, nur der Wert bei 160 cm ist etwas zu klein.

Stärkere Abweichungen vom Entfernungsgesetz zeigen die Kurven Nr. 57, 60 und 63. Versuch Nr. 57 wurde am 18. Juli 1924, Nr. 60 am 21. Juli 1924 unter möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen. Die Abweichungen der beiden Kurven Nr. 57 und 60 voneinander lassen sich wahrscheinlich zum Teil auf zufällige Schwankungen der mittleren Verzögerungszeit, die sich bei der relativ geringen Zahl von 50—60 Einzelverzögerungen leicht einstellen können, zurückführen, zum Teil werden sie wohl auch in einer etwas ungenauen Potential-einstellung begründet sein. Die Luft im Elektrodengefäß kann bei diesen Versuchen als trocken angesehen werden, da sie seit 10. Juli 1924 mit P_2O_5 verbunden war. Kurve Nr. 63 in Fig. 12 gibt die Resultate für feuchte Luft. Vor dem Versuche stand das Entladegefäß eine Zeit lang mit dem Zinkchloridkolben in Verbindung. Es bestätigt sich somit, wie man aus Fig. 12 sieht, die Beobachtung Warburgs, daß die mittlere Verzögerungszeit in feuchter Luft geringer ist als in trockener.

Während aller dieser Versuche befand sich ein Mesothorpräparat von 2 mg Ra-Äquivalent in 3,40 m Entfernung in einem 3 mm dicken Bleirohr.¹⁾ Da die Strahlung, die von diesem Präparate in der Funkenstrecke herrührt, am Orte der Funkenstrecke nur höchsten 5 Proz. der Strahlung des 8 mg Ra-Äquivalentpräparates bei 160 cm Entfernung ausmacht, so läßt sich damit allein das Zurückbleiben der mittleren Verzögerungszeit hinter den Werten, die ein quadratisches Gesetz fordern würde, nicht erklären. Spätere Untersuchungen sollen über diese Abweichungen noch Klarheit schaffen.

Jedenfalls kann man mit aller Bestimmtheit sagen, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hiller und Regener (a. a. O.) bei unseren Versuchen die äußere Bestrahlung der Funkenstrecke die Verzögerungszeit vermindert. Wahrscheinlich dürften Polarisierungseffekte die Resultate von Regener bedingt haben, so daß in dieser Arbeit vielleicht nur die Zeit bestimmt worden ist, die bis zum Abklingen der Polarisation verstreicht. Hierfür spricht auch, daß bei Regener wesentlich

1) Dieses Präparat war in einer anderen Versuchsanordnung des Instituts eingebaut.

für die Herstellung reproduzierbarer Verhältnisse war, daß seine Funkenstrecke, wie er sagt, im „stationären Zustand“ verwendet wurde. Diesen „stationären Zustand“ erreichte er durch genügend langen Funkenübergang vor der eigentlichen Messung.

§ 15. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Anordnung beschrieben, mit der die Verteilungskurve der Verzögerungszeiten und damit die mittlere Verzögerungszeit reproduzierbar bestimmt werden kann.

2. Als Verteilungskurve ergibt sich die theoretisch erwartete

$$n_t = p \cdot \beta \cdot e^{-p \cdot \beta \cdot t}.$$

3. Die mittlere Verzögerungszeit ist von der äußeren Bestrahlung der Funkenstrecke abhängig. Unabhängigkeit wurde nur mit einer fehlerhaften Anordnung gefunden.

4. Die mittlere Verzögerungszeit ist in trockener Luft größer als in feuchter.

5. Die Entladung bewirkt eine Polarisierung der Funkenstrecke. Funkenstrecken mit Ebonit weisen dabei größere Neigung zur Polarisierung auf, als solche ohne Ebonit. Bei letzteren macht sich noch eine andere Nachwirkung des Funkens bemerkbar, dessen Ursache vielleicht in einer durch die Entladung bedingten Gasänderung zu suchen ist.

Die Versuche über Funkenverzögerung werden fortgesetzt; vorliegende Arbeit bildet nur den ersten Teil einer größeren Untersuchung.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer im Physikalischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Ich bin Hrn. Prof. E. Meyer für sein stetes und förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Hrn. Dr. Meissner habe ich für viele Anregungen, Hrn. Prof. Dr. Wolfer für das freundliche leihweise Überlassen eines Chronographen zu danken.

Zürich, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 9. Oktober 1924.)

**8. Bemerkung zu K. Zubers Messung der
Verzögerungszeiten bei der Funkenentladung¹⁾;
von M. v. Laue.**

Einen Apparat, wie den von Zuber beschriebenen, denke man sich in einer großen Zahl (N) von Exemplaren in Tätigkeit. Die Zeit t messe man für jeden Apparat vom Zeitpunkt des letzten Funkens an, so daß man sagen kann: Zur Zeit $t = 0$ ist in jedem Apparat ein Funke übergesprungen. Zur Zeit t mag in $N \cdot V(t)$ dieser Apparate noch kein weiterer Funke übergegangen sein. Die Zahl der Entladungen, welche in letzteren im Zeitraum von t bis $t + dt$ stattfindet, ist dann $-N \cdot V'(t) dt$, wo V' die Ableitung der Funktion V darstellt.

Die letzterwähnten Funken kommen so zustande, daß sich bei $\beta \cdot N \cdot V(t) dt$ -Apparaten ein Elektron oder Ion infolge äußerer Einwirkung bildet²⁾, und daß in einem Teil dieser Apparate, nämlich bei $p(t) \cdot \beta \cdot N \cdot V(t) dt$ Exemplaren, die sonstigen Bedingungen für die Funkenbildung erfüllt sind. Die Wahrscheinlichkeit $p(t)$, daß dies bei einem bestimmten Apparat der Fall ist, betrachten wir als Funktion der seit dem letzten Funken verstrichenen Zeit t ; denn jede Entladung wird den Zustand des Apparates ändern, und erst allmählich wird sich der Normalzustand wieder herstellen. Die bei rascher Funkenfolge in Betracht kommende Möglichkeit, daß auch frühere Durchschläge den Zustand beeinflussen, lassen wir zunächst unberücksichtigt.³⁾

1) Vgl. die unmittelbar vorhergehende Arbeit.

2) Vgl. § 6 bei K. Zuber.

3) In den folgenden Formeln tritt stets nur das Produkt $\beta \cdot p(t)$ auf, nicht dessen Faktoren einzeln. Die Zerlegung der Wahrscheinlichkeit $\beta \cdot p(t)$ in eine nur von äußeren Einflüssen und eine nur vom Zustand der Funkenstrecke abhängige Wahrscheinlichkeit, deren Berechtigung bei Zubers Versuchen wohl einleuchtend ist, ist somit für die Anwendung des Folgenden nicht wesentlich.

Aus dieser Betrachtung folgt für die Funktion $V(t)$ die Differentialgleichung:

$$-V'(t) = \beta p(t) V(t).$$

Ihre Lösung lautet in Rücksicht auf die Nebenbedingung $V(0) = 1$:

$$V(t) = e^{-\beta \int_0^t p(t) dt}.$$

Bei allen N Apparaten tritt in $-N V'(t) dt$ -Fällen der erste Funken nach der Zeit $t = 0$ im Zeitraum von t bis $t + dt$ ein. Die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses für den einzelnen Apparat beträgt somit:

$$w(t) dt = -V'(t) dt = \beta p(t) \cdot e^{-\beta \int_0^t p(t) dt} dt.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß der erste Funken sich nach der Zeit t bildet, ist, da das obige Integral mit t über alle Grenzen wächst:

$$(1) \quad n_t^\infty = \int_t^\infty w(t) dt = e^{-\beta \int_0^t p(t) dt} = V(t).$$

Zubers Kurven in Fig. 7 und 10 stellen dar:

$$\log n_t^\infty = -\beta \int_0^t p(t) dt.$$

Wäre die Wahrscheinlichkeit p von t unabhängig, so ergäben sich die von Zuber angeführten Gleichungen

$$w(t) = \beta p e^{-\beta p t} \quad \text{und} \quad \log n_t^\infty = -\beta p t.$$

Sie sind durch seine Messungen nur dann bestätigt, wenn er durch das in § 11 beschriebene Zeitrelais den Funkenübergang nach jedem Durchschlag so lange verhindert, bis sich der Normalzustand der Apparatur wieder hergestellt hat. Denn dann ist in den letzten Gleichungen die Zeit t von dem Augenblick des Wiederanlegens der vollen Spannung an zu rechnen. Wir können dasselbe auch dahin ausdrücken, daß bei dieser Anordnung von $t = 0$, dem Augenblick eines Funkens, bis zur Zeit t_0 des Wiederanlegens der Spannung, die Wahrscheinlichkeit $p = 0$ ist, während sie bei t_0 auf den konstanten Wert p_d springt. Dann ergibt sich

$$w(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < t_0, \\ \beta p_d e^{-\beta p_d(t-t_0)} & \text{für } t > t_0; \end{cases} \quad \text{und} \quad \log n_t^\infty = \begin{cases} 0 & \text{für } t < t_0, \\ -\beta p_d(t-t_0) & \text{für } t > t_0; \end{cases}$$

in vollster Übereinstimmung mit der Kurve von Fig. 10.

Die Abweichungen, welche Zubers Versuche anfangs ergaben, lassen sich ungezwungen aus der Veränderlichkeit der Funktion $p(t)$ erklären, die danach bei kleinen Werten von t verhältnismäßig klein, wenn nicht ganz Null sein, und dann allmählich zu einem konstanten Endwert ansteigen muß (letzteres

haben wir schon oben zu der Aussage verwendet, daß $\int_0^t p(t) dt$ mit wachsendem t über alle Grenzen steigt). Man kann sogar aus der empirischen Kurve für n_t^∞ den Verlauf von $p(t)$ quantitativ ermitteln, wobei nur der Faktor β unbestimmt bleibt. Denn es ist

$$\beta p(t) = -\frac{d}{dt} (\log n_t^\infty).$$

Doch ist diese Deutung nicht die einzig mögliche.

Vielmehr wäre denkbar, daß die Funken, welche in der obigen Betrachtung in den N Apparaten zur Zeit 0 überspringen, nicht jeden davon im gleichen Zustand zurücklassen; sei es, daß es verschiedene Entladungsarten gibt, sei es, daß die Vorgeschichte, d. h. Zeit und Art früherer Entladungen, eine Rolle spielt, oder daß beides zutrifft. Wir numerieren mittels der Laufzahl n irgendwie die unmittelbar nach $t = 0$ bei den N Apparaten vorkommenden Zustände und bezeichnen mit $N \cdot a_n$ die Zahl derjenigen, welche einem davon angehören. $N \cdot a_n \cdot V_n(t)$ sei die Zahl der Apparate unter ihnen, welche nach Ablauf der Zeit t noch keinen weiteren Funken erlebt haben. Indem wir die anfangs angestellte Betrachtung auf diese beschränken, finden wir

$$V_n(t) = e^{-\beta \int_0^t p_n(t) dt}.$$

(Die Wahrscheinlichkeit des Ansprechens bei einem Apparate dieser Art zur Zeit t , $p_n(t)$, wird sich natürlich von der entsprechenden Wahrscheinlichkeit einer anderen Gattung von

Apparaten unterscheiden.) Die Wahrscheinlichkeit für Funkenbildung in einem dieser Apparate zwischen t und $t + dt$ ist dann

$$w_n(t) dt = -V'_n(t) dt = \beta p_n(t) e^{-\beta \int_0^t p_n(t) dt} dt.$$

Greifen wir aber aus der ganzen Zahl N der Apparate einen beliebigen heraus, so ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit durch

$$w(t) dt = \sum a_n w_n(t) dt = \beta dt \cdot \sum a_n p_n(t) e^{-\beta \int_0^t p_n(t) dt}$$

gegeben. Aus einer Kurve für

$$(2) \quad n_i^\infty = \int_i^\infty w(t) dt = \sum a_n e^{-\beta \int_0^t p_n(t) dt}$$

läßt sich dann im allgemeinen sehr wenig über die verschiedenen Wahrscheinlichkeitsfunktionen p_n entnehmen.

Nimmt man jedoch die physikalisch einleuchtende Annahme hinzu, daß jede der Funktionen $p_n(t)$ von einem bestimmten Wert t an so gut wie konstant ist, so zwingt der in Fig. 10 bei Zuber aufgedeckte lineare Zusammenhang zwischen $\log n_i^\infty$ und t zu dem Schluß, daß alle diese Grenzwerte übereinstimmen. Soll nämlich bei konstantem p

$$\sum a_n e^{-\beta \int_0^t p_n(t) dt} = a e^{-\beta p t}$$

sein, so folgt durch Differentiation und Elimination von $e^{-\beta p t}$

$$\sum a_n (p_n(t) - p) e^{-\beta \int_0^t p_n(t) dt} = 0,$$

eine Gleichung, die als Identität in t durchaus möglich ist, falls die Funktionen $p_n(t)$ nicht weiter bekannt sind. Sind sie aber von einem bestimmten t -Wert an unveränderlich, so folgt aus ihr notwendig $p_n = p$. Das bedeutet aber, daß die Funkenstrecke, wenn nur hinreichend lange kein Funken übergeht, in einen bestimmten von der Vorgeschichte unabhängigen Normalzustand kommt.

Zubers Arbeit beweist unseres Erachtens schlagend, daß
1. beim Zustandekommen einer Entladung in einer Funken-
strecke der von ihm benutzten Art der auf der Ungeordnetheit
molekularer Vorgänge beruhende Zufall die entscheidende Rolle
spielt; 2. die Wahrscheinlichkeit, daß der Funken auf eine An-
regung von außen (Bestrahlung) anspricht, nach Ablauf einer
gewissen Zeit (vom letzten Funken an gerechnet) einen be-
stimmten konstanten Wert annimmt.

(Eingegangen 24. Oktober 1924.)

9. Zum Paschen-Backeffekt; von C. Runge.

A. Sommerfeld hat der Voigtschen Theorie des Paschen-Backeffekts für die Linienpaare $s - p_1$, $s - p_2$ die vereinfachte Gestalt gegeben, daß er die Änderungen der Energieniveaus von s , p_1 , p_2 aufstellt, die sie durch das magnetische Feld erleiden, anstatt wie Voigt die Änderungen der Schwingungszahlen der beiden Linien. Die Energieänderung ΔE berechnet Sommerfeld für p_1 aus der Gleichung

$$\frac{\Delta E}{ch} = m v + \frac{1}{2} \sqrt{v^2 + \frac{4 m v \omega}{3} + \omega^2} - \frac{\omega}{2} (m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}),$$

und für p_2 aus

$$\frac{\Delta E}{ch} = m v - \frac{1}{2} \sqrt{v^2 + \frac{4 m v \omega}{3} + \omega^2} + \frac{\omega}{2} (m = \pm \frac{1}{2}).^1)$$

Für s ist die normale Änderung

$$\frac{\Delta E}{ch} = \pm v$$

anzusetzen, wo v dem Felde proportional ist und auf je ein Gauss $4,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ beträgt, während ω den Abstand der beiden Linien bedeutet.

Sommerfeld hat unterlassen, hervorzuheben, daß er mit dieser Angabe nicht völlig mit der Voigtschen Theorie im Einklang ist. Bei $m = -\frac{1}{2}$ ist nämlich für $v < \omega$

$$+ \sqrt{v^2 - 2v\omega + \omega^2} = \omega - v,$$

für $v > \omega$ dagegen

$$+ \sqrt{v^2 - 2v\omega + \omega^2} = v - \omega.$$

Nach Sommerfeld erhalten wir daher bei $m = -\frac{1}{2}$ die Niveauänderungen

1) Sommerfeld läßt in seinen Formeln (Z. f. Ph. 8. S. 269. 1922) $-\frac{\omega}{2}$ und $+\frac{\omega}{2}$ fort, weil er den Energieunterschied von dem mittleren Niveau aus darstellt.

$$\frac{\Delta E}{ch} = -2\sigma \text{ für } \sigma < \omega$$

und

$$\frac{\Delta E}{ch} = -\sigma - \omega \text{ für } \sigma > \omega,$$

während nach Voigt in beiden Fällen -2σ für die Aufspaltung gesetzt wird. Für das Hauptresultat der Entdeckung von Paschen und Back, daß die ganze Konfiguration der zehn Komponenten für Werte von σ , die groß gegen ω sind, sich einem normalen Triplet annähert, kommt dabei, wie wir sogleich sehen werden, der Unterschied nicht in Betracht.

Um den ganzen Verlauf der Aufspaltung zu übersehen, ist es bequem, die beiden Quadratwurzeln

$$\sqrt{\sigma^2 \pm \frac{2}{3}\sigma\omega + \omega^2}$$

durch einen Näherungsausdruck zu ersetzen, der sowohl für $\sigma < \omega$ wie für $\sigma > \omega$ brauchbar ist. Wir schreiben dafür

$$(\sigma + \omega) \left(1 - \left(1 \mp \frac{1}{3} \right) \frac{2\sigma\omega}{(\sigma + \omega)^2} \right)^{1/2},$$

entwickeln nach Potenzen von

$$\left(1 \mp \frac{1}{3} \right) \frac{2\sigma\omega}{(\sigma + \omega)^2}$$

und vernachlässigen die zweiten und höheren Potenzen.

Der Näherungsausdruck für $\frac{1}{2}\sqrt{\sigma^2 \pm \frac{2}{3}\sigma\omega + \omega^2}$ lautet dann

$$\frac{1}{2} \left(\sigma + \omega - \left(1 \mp \frac{1}{3} \right) \frac{\sigma\omega}{\sigma + \omega} \right).$$

Der Fehler, der dabei begangen wird, beträgt für $\sigma < \omega$ einen Bruchteil von ω , der in σ/ω von zweiter Ordnung ist und für $\sigma > \omega$ einen Bruchteil von σ , der in ω/σ von zweiter Ordnung ist. Selbst für den ungünstigsten Fall $\sigma = \omega$ und unteres Vorzeichen ist der Fehler immer noch kleiner als $\frac{\sigma + \omega}{20}$.

Für die durch das magnetische Feld erzeugten Energieänderungen ergibt die Voigtsche Theorie somit

| $m =$ | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $+\frac{1}{2}$ | $+\frac{3}{2}$ |
|---------------------------------|----------------|---------------------|-------------------|----------------|
| für $p_1 \frac{\Delta E}{ch} =$ | -2σ | -2δ | $\sigma - \delta$ | $+2\sigma$ |
| für $p_2 \frac{\Delta E}{ch} =$ | | $-\sigma + 2\delta$ | $+\delta$ | |

wo δ für $\frac{1}{8} \frac{v \omega}{v + \omega}$ geschrieben ist¹⁾, während bei Sommerfeld zwischen $v < \omega$ und $v > \omega$ unterschieden werden mußte.

Für $v < \omega$ ergeben sich bei ihm dieselben Energieänderungen. Für $v > \omega$ dagegen müßte man bei $m = -\frac{3}{2}$ statt $-2v$ schreiben $-v - \omega$.

In diesem Schema übersehen wir nun den Paschen-Backeffekt in seinem ganzen Verlauf. Für schwache Felder schreiben wir

$$\delta = \frac{1}{8} \frac{v \omega}{v + \omega} = \frac{1}{8} v - \varepsilon_1 \quad \left(\varepsilon_1 = \frac{1}{8} \frac{v^2}{v + \omega} \right),$$

für starke Felder

$$\delta = \frac{1}{8} \frac{v \omega}{v + \omega} = \frac{1}{8} \omega - \varepsilon_2 \quad \left(\varepsilon_2 = \frac{1}{8} \frac{\omega^2}{v + \omega} \right).$$

ε_1 wird für hinreichend schwache Felder ein beliebig kleiner Bruchteil von v , und ε_2 für hinreichend starke Felder ein beliebig kleiner Bruchteil von ω .

Bei schwachen Feldern wendet man daher am besten den Ausdruck $\delta = \frac{1}{8} v - \varepsilon_1$, bei starken Feldern dagegen den Ausdruck $\frac{1}{8} \omega - \varepsilon_2$ an. Aber beide sind für alle Felder gültig.

Darstellung für schwaches Feld.

| m | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $+\frac{1}{2}$ | $+\frac{3}{2}$ |
|-----------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------|
| für p_1 | $-2v$ | $-\frac{3}{8}v + 2\varepsilon_1$ | $\frac{3}{8}v + \varepsilon_1$ | $2v$ |
| für p_2 | | $-\frac{1}{8}v - 2\varepsilon_1$ | $\frac{1}{8}v - \varepsilon_1$ | |

Darstellung für starkes Feld.

| m | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $+\frac{1}{2}$ | $+\frac{3}{2}$ |
|-----------|----------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------|
| für p_1 | $-2v$ | $-\frac{3}{8}\omega + 2\varepsilon_2$ | $v - \frac{1}{8}\omega + \varepsilon_2$ | $2v$ |
| für p_2 | | $-v + \frac{3}{8}\omega - 2\varepsilon_2$ | $\frac{1}{8}\omega - \varepsilon_2$ | |

Daraus erhalten wir für die Aufspaltungen der Linien

1) Man beachte in der Tabelle dieser Energieänderungen von p_1 und p_2 , daß in den mittleren beiden Kolonnen beim Addieren der beiden Beträge δ herausfällt. Es ist das ein spezieller Fall des merkwürdigen, von Pauli entdeckten Prinzips der „Permanenz der g-Summen“ (Ztschr. f. Phys. 16. S. 155. 1928).

Typus D_1 ($s - p_2$) und Typus D_2 ($s - p_1$) durch Differenzbildung mit den Aufspaltungen $\pm v$ für s :

I. Sechs senkrecht den Kraftlinien schwingende Komponenten (\perp).

| Typus D_1 | | Typus D_2 | | | |
|---------------------------------------------------|-----|-----------------------------------------------------|-----|-----|-----|
| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| $\perp: -\frac{1}{3}v - 2s_1, \frac{1}{3}v - s_1$ | | $-\frac{2}{3}v + 2s_1, -v, +v, +\frac{1}{3}v + s_1$ | | | |

II. Vier parallel den Kraftlinien schwingende Komponenten (\parallel).

| Typus D_1 | | Typus D_2 | |
|--------------------------------------------------------|-----|---------------------------------------------|------|
| (7) | (8) | (9) | (10) |
| $\parallel: -\frac{2}{3}v - s_1, +\frac{2}{3}v - 2s_1$ | | $-\frac{1}{3}v + s_1, +\frac{1}{3}v + 2s_1$ | |

oder auch für I:

$$\perp: -2v + 2\delta, +v + \delta$$

$$-v - 2\delta, -v, +v, +2v, -\delta$$

und für II:

$$\parallel: -v + \delta, +2\delta$$

$$-\delta, +v - 2\delta$$

$$s_1 = \frac{1}{3} \frac{v^2}{v + \omega}, \quad \delta = \frac{1}{3} \frac{v\omega}{v + \omega} = \frac{1}{3} \omega - s_1.$$

Diese beiden Darstellungen sind der schönen Untersuchung von Kent angepaßt, die er im Tübinger Laboratorium unter Mitwirkung von Paschen, Back, Gerlach und Ignatieff ausgeführt hat.¹⁾ Er untersucht die Aufspaltung von Li 6708 und zeichnet sie zusammen mit der dem Felde proportionalen Aufspaltung für eine Reihe von Feldern von $v = 0,2\omega$ bis $v = 6,3\omega$ ($v = \omega$ entspricht bei ihm ungefähr einem Felde von 7000 Gauss). Die senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Komponenten sind bei ihm nach der Größe ihrer Schwingungszahlen bei schwachen Feldern also in der Reihenfolge von links nach rechts der obigen Tabellen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 numeriert, die parallel schwingenden mit 7, 8, 9, 10. In Übereinstimmung mit der Theorie, nach der die Intensitäten der 10 Komponenten mit wachsender Feldstärke sich ändern, beobachtet Kent das Verschwinden der Komponenten 1, 6, 7, 10. Von den übrig bleibenden Komponenten sollen 4 und 5

1) N. A. Kent, *Astroph. Journ.* 40. S. 337. 1914.

nach der Voigtschen Theorie sich von ihrer dem Felde proportionalen Aufspaltung nicht entfernen, während 3 und 9 um $2\varepsilon_1$ und ε_1 weiter vorwärts, 2 und 8 um $-\varepsilon_1$ und $-2\varepsilon_2$ weiter zurückrücken.

Nach Sommerfeld sollte sich dagegen die Komponente 4 anders verhalten und sich für $\nu > \omega$ um $\nu - \omega$ von ihrer dem Feld proportionalen Aufspaltung entfernen. Die Kentschen Beobachtungen schließen die Sommerfeldsche Folgerung aus, während sie mit der Voigtschen Formel vereinbar sind. Es kann kein Zweifel sein, daß die Komponente 4 keineswegs um $\nu - \omega$ weiter vorwärts rückt; vielmehr verschmilzt sie bei Kent mit 3, von der sie nach Voigt um den kleinen Betrag von $2\delta = \frac{2}{3} \frac{\nu \omega}{\nu + \omega}$ absteigen soll. Nur auf der Zeichnung für $\nu = 1,45 \omega$ führt Kent¹⁾ die beiden Komponenten getrennt auf in einem Abstand von ungefähr $\omega/2$, was der Formel entspricht.

Um zu erkennen, wie die Komponenten der beiden Linien bei wachsender Feldstärke ineinander greifen, beziehen wir beide auf D_2 , indem wir $-\omega$ zu den Schwingungszahlen der Komponenten von D_1 hinzufügen. Da $\omega = 3\delta + 3\varepsilon_2$, so haben wir:

$$\begin{aligned} \perp: & -2\nu - \delta - 3\varepsilon_2, \quad \nu - 2\delta - 3\varepsilon_2, \quad -\nu - 2\delta, \\ & \quad -\nu, \quad +\nu, \quad +2\nu - \delta, \quad \left(\varepsilon_2 = \frac{1}{3} \frac{\omega^2}{\nu + \omega} \right) \\ \parallel: & -\nu - 2\delta - 3\varepsilon_2, \quad -\delta - 3\varepsilon_2, \quad -\delta, \quad \nu - 2\delta \end{aligned}$$

In Sommerfelds Darstellung ist für $\nu > \omega$ bei der vierten senkrecht schwingenden Komponente $-\omega$ statt $-\nu$ zu schreiben.

Der Abstand der parallelen Komponenten (9) — (8) ist $3\varepsilon_2 = \frac{\omega^2}{\nu + \omega}$, also immer positiv. Für $\nu \ll \omega$ ist das gleich $\omega - \nu$ bis auf Größen 2. Ordnung in ν . Für $\nu \gg \omega$ dagegen wird der Abstand beliebig klein, z. B. für $\nu = 6,3 \omega$, dem höchsten von Kent beobachteten Felde gleich $\frac{1}{4} \omega$ (für Li 6708 gleich $0,05 \text{ cm}^{-1}$). In der Tat fließen bei Kent von etwa $\nu = 1,4 \omega$ an die beiden Komponenten zusammen und enden bei $\nu = 6,3 \omega$ als ziemlich scharfe Linie. Wäre die Sommerfeldsche Formel richtig, so müßte die Komponente 4 für

1) Fig. XI der Kentschen Tafel S. 347.

$\nu > \omega$ eine um $2\delta = \frac{2}{3} \frac{\nu \omega}{\nu + \omega}$ kleinere Schwingungszahl haben als 8. Auf der Zeichnung $\nu = 1,45 \omega$ ¹⁾, wo 4 von 3 getrennt beobachtet ist, ist der Abstand von 8 aber größer als ω .

Der Abstand zwischen den Komponenten 2 und 5 soll nach Voigt gleich $\omega - \delta = \frac{2}{3} \omega + \epsilon_2$ sein. Kent findet in der Tat, daß der Abstand von 2 und 5, der bei verschwindendem Feld gleich ω ist, mit wachsendem ν nach der Formel bis zu $\nu = 2,7 \omega$ abnimmt. Auf der Zeichnung für $\nu = 2,4 \omega$ und denen für $\nu = 5,2 \omega$ und $6,3 \omega$ sind die beiden Komponenten allerdings nicht mehr getrennt. Die Komponente 2 rückt also, wie die Formel es verlangt, mit wachsendem Felde über die Komponenten 3 und 4 hinüber und nähert sich 5 bis auf einen im Verhältnis zu ν kleinen Abstand. 5 behält dabei seine dem Felde proportionale Aufspaltung ν . Die Komponente 2 würde, wenn sie ihre anfängliche, dem Felde proportionale Aufspaltung $\frac{2}{3} \nu$ beibehielte, für das Feld $\nu = 2,7 \omega$ die Komponente 5 bis auf $\omega/10$ eingeholt haben. Die Beobachtung bestätigt indessen die Forderung der Formel.

Der einzige Punkt, wo Kents Beobachtung mit der Theorie nicht übereinstimmt, ist, wie er selbst schon bemerkt hat, die Lage der Komponente 7. Ihr Abstand von 8 ist nach der Theorie gleich

$$\nu + \delta = \frac{1}{3} \omega + \nu - \frac{1}{3} \frac{\omega^2}{\nu + \omega}.$$

Die Beobachtungen sind damit im Einklang bis etwa $\nu = 1,4 \omega$. Aber für $\nu = 2,5 \omega$ und $\nu = 5,2 \omega$, wo Kent die Komponente 7 noch beobachtet haben will, sollte der Abstand von 8 nach der Theorie etwa $2,7 \omega$ und $5,5 \omega$ sein, während Kent in beiden Fällen nur etwa ω findet. Man möchte geneigt sein, zu glauben, daß hier eine fremde Linie an Stelle der Komponente 7 gemessen ist. Denn in den Komponenten 7 und 2 haben wir es mit demselben Term ($m = \frac{1}{2}$) der Aufspaltung von p_2 zu tun. Die Schwingungszahlen der beiden Komponenten unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß einmal der Unterschied gegen das Energieniveau von s für $m = \frac{1}{2}$ und einmal gegen das für $m = -\frac{1}{2}$ genommen werden muß. Da diese

1) Fig. XI der Kentschen Tafel S. 347.

beiden aber zweifellos um 2σ voneinander absteigen, so muß dies auch der Abstand der beiden Komponenten 2 und 7 sein. Kents Resultat, daß der Abstand für große Felder ungefähr gleich $\sigma + \omega$ ist, würde mit der Termzerlegung der Spektrallinien nicht vereinbar sein und würde damit die Grundlagen der modernen Spektroskopie erschüttern.

Ich fasse die Ergebnisse dieses Aufsatzes in den beiden Thesen zusammen.

1. Die Abweichung der Sommerfeldschen Darstellung des Paschen-Backeffekts von Voigts Formeln entspricht nicht den Tatsachen.

2. In Kents Beobachtung der magnetischen Aufspaltung von Li 6708 Å.-E. ist das Verhalten der Komponente 7 mit unsern Anschauungen von der Termzerlegung der Spektrallinien nicht vereinbar.

(Eingegangen 14. Oktober 1924.)

10. Zeemaneffekt bei Multipletts höherer Stufe; von A. Landé.

Inhalt: § 1. Empirische Gesetzmäßigkeiten der Aufspaltungsfaktoren g . — § 2. Erste Methode zur Berechnung der g . — § 3. Zweite Methode.

§ 1. Im Anschluß an Paschens¹⁾ Analyse des Neonspektrums haben Heisenberg und Verf.²⁾ die Struktur der Multipletts höherer Stufe auf Grund eines Verzweigungsprinzips behandelt, d. h. die Termvielfachheit und die Ordnung der inneren (= Gesamtimpuls-)Quantenzahlen J bei denjenigen Termen abgeleitet, an deren Atomrumpfpuls R außer Elektronen der niedrigsten Impulsquantenzahl $K = \frac{1}{2}$ auch Elektronen mit $K = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ usw. beteiligt sind. Bei der vorliegenden Besprechung ihrer Zeemaneffekte wird die Kenntnis der eben zitierten Arbeit über die Struktur der höheren Multiplettstufen vorausgesetzt. — Das einzige bisher eingehend experimentell studierte Beispiel eines Multiplettsystems zweiter Stufe ist das von Paschen analysierte Neonspektrum; dieses läßt als Singulett-Triplett-Triplett-Quintettsystem zweiter Stufe (1335-System) alle wesentlichen Züge der Multiplettstruktur höherer Stufen erkennen. Entsprechendes gilt vom Zeemaneffekt: auch hier liegen nur bei Neon als einzigem Beispiel einigermaßen vollständige magnetische Untersuchungen eines Spektrums zweiter Stufe vor, welche in der vorangehend gedruckten Arbeit von Back³⁾ ihre Vollendung finden. Nachdem sich dort aber alle wesentlichen Züge der theoretischen Voraussage in vollem Umfang bestätigt haben, können die so erprobten Gesetzmäßigkeiten hypothetisch auch auf andre Multiplettsysteme höherer Stufe ausgedehnt werden.

Bachs Analyse der Zeemantypen des Neons scheint zu ergeben, daß die Rungesche Regel und wahrscheinlich auch

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 60. S. 405. 1919; 63. S. 201. 1920.

2) A. Landé u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 25. S. 279. 1924.

3) E. Back, Ann. d. Phys. Paschenheft 1925.

die Prestonsche Regel durchbrochen ist; das würde heißen: die Aufspaltung der Linien und Terme läßt sich im allgemeinen nicht mehr durch rationale Vielfache der normalen Aufspaltung $\Delta\nu = o$ (o = Larmorpräzessionszahl) darstellen und hängt überdies noch von der Laufzahl n der Terme ab, wäre also nicht mehr innerhalb einer Serie konstant.¹⁾ Dadurch büßt der Zeemaneffekt als serienanalytisches Hilfsmittel bei den Multipletts höherer Stufe stark an Wert ein; dasselbe gilt von den Intervallverhältnissen, die bei den Multipletts erster Stufe durch die „Intervallregel“ beherrscht waren. Es ist aber gerade die Aufgabe der vorliegenden Note, diejenigen Gesetzmäßigkeiten aufzuzeigen, welche *allgemein* auch noch bei den Multipletts höherer Stufe, speziell bei ihrem Zeemaneffekt, gelten. —

Es sind also nicht mehr alle g -Werte höherer Stufe rational und mit zunehmender Laufzahl konstant, jedoch ergänzen sich die g der Terme mit gemeinsamem K und J zu rationalen und konstanten g -Summen, deren Werte allgemeinen Gesetzen gehorchen. Z. B. haben die drei Neon- p -Terme mit $J = \frac{1}{2}$ (nämlich p_4 , p_6 und p_8 nach Paschens Bezeichnung) zwar einzeln irrationale und mit der Laufzahl n variable g -Werte, jedoch ist die Summe ihrer drei g rational und konstant $\Sigma g = 11/3$. Die Summe $11/3$ verteilt sich also in irrationaler und variabler Weise auf die drei Terme p_4 , p_6 , p_8 ; dieses Vorkommnis ist in Tab. 1 angedeutet durch die Schreibweise $11/3:3$. Nur wo ein J durch einen einzigen Term vertreten ist (z. B. hat von den Neon- p -Termen nur p_0 den J -Wert $\frac{7}{2}$), kommt diesem Term ein rationaler und konstanter Aufspaltungsfaktor g zu (p_0 hat $g = \frac{4}{3}$). Tab. 1 sagt die g -Werte bzw. g -Summen für die s -, p -, d - und f -Terme der einfachsten Multiplettsysteme zweiter Stufe voraus, darunter für das n^{1335} -System des Neons. Die Tabelle kann auf

1) Dieses Verhalten ist theoretisch von Heisenberg (Zeitschr. f. Phys. 26. S. 291. 1924, besonders S. 305—306) erwartet worden. Heisenberg vermutet gleichzeitig, daß auch die Rationalität der Aufspaltungen bei den Termen *erster* Stufe nur angenähert gelte mit der Genauigkeit, mit welcher die durch Kopplung hervorgerufenen periodischen Bahnstörungen zu vernachlässigen sind. Back selbst vertritt auf Grund seiner experimentellen Ergebnisse (a. a. O.) den Standpunkt, daß bei den ersten Gliedern der Neon- s - und p -Termserien die g -Werte sämtlich Vielfache von $\frac{1}{30}$ seien.

Tabelle 1.

| <i>J</i> | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------|
| <i>s</i> | $\frac{2}{3}$ | $\frac{4}{3}$ | | | n^{24} |
| <i>p</i> | $\frac{8}{3} : 2$ | $\frac{32}{15} : 2$ | $\frac{6}{5}$ | | |
| <i>d</i> | $\frac{2}{3}$ | $\frac{32}{15} : 2$ | $\frac{72}{35} : 2$ | $\frac{8}{7}$ | |
| <i>f</i> | | $\frac{4}{5}$ | $\frac{72}{35} : 2$ | $\frac{128}{63} : 2$ | $\frac{10}{9}$ |

| <i>J</i> | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------|
| <i>s</i> | | $\frac{4}{5}$ | $\frac{6}{5}$ | | | n^{46} |
| <i>p</i> | $\frac{2}{3}$ | $\frac{32}{15} : 2$ | $\frac{72}{35} : 2$ | $\frac{8}{7}$ | | |
| <i>d</i> | $\frac{8}{3} : 2$ | $\frac{32}{15} : 2$ | $\frac{72}{35} : 2$ | $\frac{128}{63} : 2$ | $\frac{10}{9}$ | |
| <i>f</i> | $\frac{2}{3}$ | $\frac{32}{15} : 2$ | $\frac{72}{35} : 2$ | $\frac{128}{63} : 2$ | $\frac{200}{99} : 2$ | $\frac{12}{11}$ |

| <i>J</i> | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ | $\frac{11}{2}$ |
|----------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| <i>s</i> | $\frac{0}{0}$ | $\frac{5}{2} : 2$ | $\frac{3}{2}$ | | | n^{1320} |
| <i>p</i> | $\frac{0}{0} : 2$ | $5 : 4$ | $\frac{11}{3} : 3$ | $\frac{4}{3}$ | | (Neon) |
| <i>d</i> | $\frac{0}{0}$ | $3 : 3$ | $\frac{13}{8} : 4$ | $\frac{41}{12} : 3$ | $\frac{5}{4}$ | |
| <i>f</i> | | $\frac{1}{2}$ | $\frac{17}{6} : 3$ | $\frac{25}{6} : 4$ | $\frac{33}{10} : 3$ | $\frac{6}{5}$ |

| <i>J</i> | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ | $\frac{11}{2}$ | $\frac{13}{2}$ |
|----------|-------------------|---------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| <i>s</i> | | $\frac{1}{2}$ | $\frac{13}{6} : 2$ | $\frac{4}{3}$ | | | n^{3557} |
| <i>p</i> | $\frac{0}{0}$ | $3 : 3$ | $\frac{13}{3} : 4$ | $\frac{41}{12} : 3$ | $\frac{5}{4}$ | | |
| <i>d</i> | $\frac{0}{0} : 2$ | $5 : 4$ | $\frac{13}{3} : 4$ | $\frac{25}{6} : 4$ | $\frac{33}{10} : 3$ | $\frac{6}{5}$ | |
| <i>f</i> | $\frac{0}{0}$ | $3 : 3$ | $\frac{13}{3} : 4$ | $\frac{25}{6} : 4$ | $\frac{41}{10} : 4$ | $\frac{97}{30} : 3$ | $\frac{7}{6}$ |

beliebige andre Terme zweiter Stufe erweitert werden, indem man eine der beiden gleich zu beschreibenden Berechnungsmethoden anwendet. Diese Berechnungsmethoden konnten natürlich nur mit Hilfe modellmäßiger Vorstellungen im Anschluß an Bohrs Theorie gefunden werden. Da letztere aber gerade bei ihrer Anwendung auf die Multipletts sich als ergänzungsbedürftig erwiesen hat, soll die Modellvorstellung im folgenden nur in Fußnoten angedeutet werden, während der Haupttext sich auf die Wiedergabe der formalen Berechnungsmethoden und ihrer empirisch verifizierbaren Resultate beschränkt. Besonderen Wert legen wir auf die Feststellung, daß das „Verzweigungsprinzip“, welches sich bereits zur Ableitung der Struktur höherer Multiplettstufen bewährt hatte, hier auch am Zeemaneffekt seine Fruchtbarkeit und Zuverlässigkeit beweist. Im besonderen gelingt die Ableitung der Neon-Zeemaneffekte nur auf Grund der Annahme, daß außer Elektronen mit $K = \frac{1}{2}$ ein Elektron mit $K > \frac{1}{2}$ den Rumpfpuls aufbaut, während bei Termen erster Stufe die wörtlich entsprechende Ableitung zur Struktur und zu der g -Formel auf Grund der Annahme führt, daß der Rumpfpuls aus lauter Elektronen $K = \frac{1}{2}$ aufgebaut ist. Diese Annahmen über den Aufbau des Rumpfpulses bei Termen erster bzw. zweiter Stufe müssen daher zu den gesichertsten modellmäßigen Folgerungen aus der Beobachtung der Multipletts und ihrer magnetischen Linienzerlegung angesehen werden, so lange man auf dem Boden der Bohrschen Theorie der Spektren in ihrer bisherigen Form fußt.

§ 2. Die erste Berechnungsmethode, welche zu den obigen g -Tabellen führt, ist eine Verbindung des Verzweigungsprinzips von Heisenberg und Verf. mit dem Permanenzprinzip der g -Summen beim Übergang von schwachem zu starkem Feld, welches W. Pauli¹⁾ bei den Multipletts erster Stufe benutzte.

Ihre Anwendung auf den Zeemaneffekt möge zunächst bei den Multipletts erster Stufe erläutert werden, wo das zu vorletzt eingefangene Elektron einen s -Term des Ions verursacht, etwa einen Dublett- s -Term mit der Aufspaltung:

| | | |
|--------|----------------|----------------|
| $m =$ | $-\frac{1}{2}$ | $+\frac{1}{2}$ |
| $mg =$ | -1 | $+1$ |

1) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 16. S. 155. 1923.

Wird jetzt ein weiteres Elektron als s -Term gebunden, so *verzweigen* sich die obigen m -Werte in $m \pm 1/2$, die mg -Werte gleichzeitig in $mg \pm 1$, entsprechend folgendem Schema¹⁾:

| | m | -1 | -1/2 | 0 | +1/2 | +1 |
|----------------------------------------------|------|----|------|------|------|----|
| Dublett s -Term des Ions | mg | -1 | | +1 | | |
| Singulett- und Triplett- s -Term des Atoms | mg | -2 | 0, 0 | 0, 0 | +2 | |

Diese Verzweigung von m und mg des Dublett- s -Terms führt, wie man sieht, zu den m und mg des Singulett- und des Triplett- s -Terms, welche ja in starkem wie in schwachem Feld die Werte

Singulett- s -Term
 $mg = 0$

Triplett- s -Term
 $mg = -2, 0, +2$

besitzen. Die Aufspaltung der p -Terme (bzw. d -Terme bzw. f -Terme) in *starkem* Feld erhält man durch Vermehrung der m und mg des s -Terms um 0 und ± 1 (bzw. um 0, ± 1 , ± 2 bzw. um 0, ± 1 , ± 2 , ± 3), d. h. man erhält folgendes Schema²⁾ für starkes Feld:

Singulett- mg_{stark} .

| m | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
|-----|----|----|---|---|---|
| S | | | 0 | | |
| P | | -1 | 0 | 1 | |
| D | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |

Triplett- mg_{stark} .

| m | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | 3 |
|-----------|----|--------|-----------|----------|---------|------|---|
| s | | | -2 | 0 | 2 | | |
| p_{123} | | -3 | -2, -1 | -1, 0, 1 | 1, 2 | 3 | |
| d_{123} | -4 | -3, -2 | -2, -1, 0 | -1, 0, 1 | 0, 1, 2 | 2, 3 | 4 |

1) Modellmäßig bedeutet dies: durch Einfangung des Elektrons wird die Rumpfpulsakomponente m um $\pm 1/2$ größer, die magnetische Rumpfeenergie (doppelt normal) also um ± 1 größer (im Quantenmaß).

2) Modellmäßig: während ein s -Term-Leuchtelektron in starkem Feld infolge Querstellung keinen Beitrag zu m und zu mg gibt, liefert ein p -Term-Leuchtelektron (magnetisch normal) die Beiträge 0, ± 1 , ein d -Term-Leuchtelektron die Beiträge 0, ± 1 , ± 2 .

Das Permanenzprinzip der g -Summen führt von hier aus *eindeutig* zu den mg -Werten in *schwachem Feld*: Die in je einem Quadranten stehenden Werte mg_{stark} werden summiert und diese Summe neu aufgeteilt in der Art, daß die einzelnen neuen Summanden mg_{schwach} als Produkt von m mit von m unabhängigen Faktoren g_{schwach} auftreten. Diese Neuaufteilung der mg -Summen führt zu folgendem Schema:

Singulett- mg_{schwach} .

| m | - 2 | - 1 | 0 | 1 | 2 |
|-----|-----|-----|---|---|---|
| S | | | 0 | | |
| P | | - 1 | 0 | 1 | |
| D | - 2 | - 1 | 0 | 1 | 2 |

Triplett- mg_{schwach} .

| m | - 3 | - 2 | - 1 | 0 | 1 | 2 | 3 |
|-----------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------------------|---------|-----------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| s | | | - 2 | 0 | 2 | | |
| p_{133} | | $-\frac{6}{2}$ | $-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}$ | 0, 0, 0 | $\frac{3}{2}, \frac{3}{2}$ | $\frac{6}{2}$ | |
| d_{133} | $-\frac{12}{3}$ | $-\frac{8}{3}, -\frac{14}{6}$ | $-\frac{4}{3}, -\frac{7}{6}, -\frac{1}{2}$ | 0, 0, 0 | $\frac{1}{2}, \frac{7}{6}, \frac{4}{3}$ | $\frac{14}{6}, \frac{8}{3}$ | $\frac{12}{3}$ |

d. h. zu folgenden bekannten g -Werten in schwachem Feld:

| J | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ |
|-----|---------------|---------------|---------------|
| S | $\frac{0}{0}$ | | n^1 |
| P | | 1 | |
| D | | | 1 |

| J | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{7}{2}$ |
|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|
| s | | 2 | | n^3 |
| p | $\frac{0}{0}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | |
| d | | $\frac{1}{2}$ | $\frac{7}{6}$ | $\frac{4}{3}$ |

Wir wenden nun wörtlich dasselbe Verfahren auf die Multipletts höherer Stufe an. Als Beispiel nehmen wir wieder das n^{1335} -System des *Neonatoms*. Hier ist das zu vorletzt eingefangene Elektron als Dublett- p -Term des Ions gebunden; die Aufspaltung des p_1 - und p_2 -Terms in starkem Feld ist:

| | | | | | |
|---------------------|---|----------------|----------------|---------------|---------------|
| m | = | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ |
| mg_{stark} | = | - 2 | - 1,0 | 0,1 | 2 |

Wird jetzt ein weiteres Elektron als s -Term gebunden, so verzweigen sich diese m -Werte in $m \pm \frac{1}{2}$, die mg -Werte gleichzeitig in $mg \pm 1$, entsprechend folgendem Schema:

| | m | -2 | $-\frac{3}{2}$ | -1 | $-\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | 1 | $\frac{3}{2}$ | 2 |
|----------------------------------------------------------|------|----|----------------|------|----------------|---------|---------------|---|---------------|---|
| Dublett- p -Terme des Ions | mg | -2 | | -1,0 | | 0,1 | | 2 | | |
| Singulett-Triplett- Quintett- s -Terme des Atoms | mg | -3 | -1, -2, -1 | 0, 1 | -1, 0 | 1, 2, 1 | 3 | | | |

Die Aufspaltung der p -Terme (bzw. d -Terme bzw. f -Terme) in starkem Feld erhält man durch Vermehrung der m und mg der s -Terme um 0 und ± 1 (bzw. um 0, ± 1 , ± 2 bzw. um 0, ± 1 , ± 2 , ± 3), d. h. man erhält folgendes Schema für starkes Feld:

 1335-System- mg_{stark} .

| m | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | 3 |
|-----|----|------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------|---|
| s | | -3 | -1, -2, -1 | 0, 1, -1, 0 | 1, 2, 1 | 3 | |
| p | -4 | -3, -3 -2, -2 | 0, -2, -2, -1 -1, -1, -1, -1 | -1, -1, 0, 0, 0 0, 0, 0, 1, 1 | 0, 2, 2, 2 1, 1, 1, 1 | 3, 3 2, 2 | 4 |

Das Permanenzprinzip der g -Summen führt von hier aus zu den mg -Werten in *schwachem Feld*: Die in je einem Quadranten stehenden Werte mg_{stark} werden summiert und diese Summen neu aufgeteilt in der Art, daß die einzelnen neuen Summanden mg_{schwach} als Produkte von m mit von m unabhängigen Faktoren g_{schwach} auftreten. Diese Neuaufteilung ist hier aber *nicht mehr eindeutig* ausführbar; vielmehr haben innerhalb eines Quadranten nur mehrere mg_{schwach} zusammen eine eindeutig bestimmte Summe. Wir wollen durch die Schreibweise $\frac{5}{2}:2$ andeuten, daß die mg -Summe $\frac{5}{2}$ sich in nicht eindeutig vorauszusagender Weise auf zwei Summanden verteilt. Die Neuaufteilung führt dann zu folgendem Schema:

1335-System- mg schwach.

| m | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | 3 |
|-----|-----------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| s | | $-\frac{6}{2}$ | $-\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}:2$ | 0, 0, 0, 0 | $\frac{5}{2}:2, \frac{3}{2}$ | $\frac{6}{2}$ | |
| p | $-\frac{12}{3}$ | $-\frac{8}{3}, -\frac{22}{2}:3$ | $-\frac{4}{3}, -\frac{11}{3}:3, -5:4$ | 0, 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0, 0 | 5:4, $\frac{11}{3}:3, \frac{4}{3}$ | $\frac{22}{3}:3, \frac{8}{3}$ | $\frac{12}{3}$ |

d. h. zu folgenden g -Werten bzw. g -Summen in schwachem Feld:

| J | $1/2$ | $3/2$ | $5/2$ | $7/2$ |
|-----|-----------------|-----------------|------------------|---------------|
| s | $\frac{0}{0}$ | $\frac{5}{2}:2$ | $\frac{3}{2}$ | n^{1335} |
| p | $\frac{0}{0}:2$ | 5:4 | $\frac{11}{3}:3$ | $\frac{4}{3}$ |

Das ist der Anfang der g -Tabelle des n^{1335} -Systems (Tab. 1). Mit derselben Methode kann die Fortsetzung dieser Tabelle und die g -Werte bzw. g -Summen der andern Termsysteme zweiter Stufe gewonnen werden.

§ 3. Die eben dargestellte Methode, welche den Umweg über die mg in starkem Feld nimmt, ist ziemlich umständlich besonders bei den d -, f - und höheren Termen. Man gelangt aber zu genau demselben Resultat der Tab. 1 durch ein anderes Verfahren, welches den Umweg über gewisse „ideale“ g -Werte in schwachem Feld einschlägt, die nach einer Vermutung von Heisenberg als Grenzwerte von g bei großer Laufzahl n aufzufassen wären (eine wegen experimenteller Schwierigkeiten bei der Erzeugung von Zeemaneffekten höherer Serienglieder noch nicht bestätigte Vermutung). Diese zweite Methode werde wieder am Beispiel des Neons erläutert.

Fängt der Dublett- p -Termzustand des Neonions (Rumpf $R=2/2$ und Leuchtelektron $K=3/2$) ein weiteres Elektron $K=1/2$ ein, so sollten die dadurch gebildeten s -Terme des Neonatoms dieselben Zeemaneffekte besitzen, als wenn zuerst das Elektron $K=1/2$ den Rumpf $R=2/2$ umläuft und dann erst das Elektron $K=3/2$ eingefangen wird (Vertauschung der Reihenfolge bei der Einfangung der letzten zwei Elektronen). Letztere Reihenfolge führt aber zu den Termen mit dem Rumpf $2/2 \pm 1/2$,

und dem Leuchtelektron $3/2$, d. h. zu p -Termen des Singulett-systems und Triplett-systems erster Stufe mit den g -Werten 1 bzw. $0/0$, $3/2$, $3/2$, d. h. geordnet nach J :

| | | |
|-----------|----------|-------|
| $J = 1/2$ | $3/2$ | $5/2$ |
| $g = 0/0$ | 1, $3/2$ | $3/2$ |

Diese von Heisenberg im Idealfall erwarteten g -Werte der vier s -Terme des Neons sind zum Teil verschieden von 1; sie sind aber auch nicht gleich 2, wie die g -Werte der s -Terme bei Multipletts erster Stufe. Während letztere durch die gewöhnliche g -Formel

$$g = 1 + \delta = 1 + \frac{J^2 - 1/4 + R^2 - K^2}{2(J^2 - 1/4)}$$

(bei s -Termen ist $J = R$, also $\delta = 1$, $g = 2$)

beherrscht waren, genügen die idealen g -Werte obiger vier Neon- s -Terme ($\delta = 1$) den vier geänderten g -Formeln

$$g = 1; \quad g = 1, \quad g = 1 + \frac{1}{2}\delta \quad g = 1 + \frac{1}{2}\delta.$$

Wendet man dieselben neuen vier g -Formeln auch auf die p -, d -, f - usw. Terme an¹⁾, so gelangt man zu folgenden vier neuen g -Tabellen (nach Heisenberg vielleicht für große n gültig):

| | Singulett $R = 1/2$ | Triplet $R = 3/2$ | Triplet $R = 3/2$ | Quintett $R = 5/2$ | K |
|-----|------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------|
| s | $\frac{0}{0}$ | 1 | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $1/2$ |
| p | 1 | $\frac{0}{0}$ 1 1 | $\frac{0}{0}$ $\frac{5}{4}$ $\frac{5}{4}$ | $\frac{7}{4}$ $\frac{17}{12}$ $\frac{4}{3}$ | $3/2$ |
| d | 1 | 1 1 1 | $\frac{3}{4}$ $\frac{13}{12}$ $\frac{7}{6}$ | $\frac{0}{0}$ $\frac{5}{4}$ $\frac{5}{4}$ $\frac{5}{4}$ $\frac{5}{4}$ | $5/2$ |
| J | $1/2$ $3/2$ $5/2$ | $1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$ | $1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$ | $1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$ $9/2$ | |

1) Modellmäßig bedeutet dies: Der g -Wert des s -Terms mißt direkt die magnetische Anomalität des Rumpfs, welche dann auch bei den höheren Termen erhalten bleibt.

Wir ordnen jetzt diese idealen g nach ihren J -Werten:

| J | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ |
|-----|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------|
| s | $\frac{0}{0}$ | $1, \frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | | |
| p | $\frac{0}{0}, \frac{0}{0}$ | $1, 1, \frac{5}{4}, \frac{7}{4}$ | $1, \frac{5}{4}, \frac{17}{12}$ | $\frac{4}{3}$ | |
| d | $\frac{0}{0}$ | $1, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}$ | $1, 1, \frac{13}{12}, \frac{5}{4}$ | $1, \frac{7}{6}, \frac{5}{4}$ | $\frac{5}{4}$ |

Von hier aus sind die realen g -Werte dadurch gekennzeichnet, daß sie zwar mehr oder weniger von den idealen g abweichen, aber innerhalb jedes Quadranten dieselbe g -Summe besitzen wie die idealen g -Werte desselben Quadranten. Bedeutet wieder $\frac{5}{2}:2$, daß die g -Summe $\frac{5}{2}$ sich auf nicht allgemein angebbare Weise auf zwei Terme verteilt, so führt die letzte ideale g -Tabelle durch Summierung innerhalb jedes Quadranten zu folgender Tabelle realer g -Werte (bzw. g -Summen derjenigen g , welche gemeinsames J besitzen):

| J | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ |
|-----|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|---------------|
| s | $\frac{0}{0}$ | $\frac{5}{2}:2$ | $\frac{3}{2}$ | | |
| p | $\frac{0}{0}:2$ | $5:4$ | $\frac{11}{3}:3$ | $\frac{4}{3}$ | |
| d | $\frac{0}{0}$ | $3:3$ | $\frac{13}{8}:4$ | $\frac{41}{12}:3$ | $\frac{5}{4}$ |

Das ist wieder der Anfang der g -Tabelle § 1 für das n^{1335} -System zweiter Stufe. Auf entsprechende Weise erhält man auch die andern g -Tabellen § 1, indem man zunächst die idealen g -Werte der s -Terme höherer Stufe aus der Reihenfolgenvertauschung bei der Einfangung der zwei letzten Elektronen ableitet, aus ihnen die idealen g -Formeln entnimmt und von ihren idealen g -Werten durch Summierung zu den realen g -Summen übergeht.

Wie diese g -Summen in einzelne g -Summanden aufzuteilen sind, läßt sich bisher nicht allgemein angeben. Es wird dies viel-

mehr von den besonderen Koppelungsverhältnissen im Atom als Funktion der Laufzahl n abhängen. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß zwar ein s -Termzustand erster Stufe bekanntlich in starkem Feld keine magnetische Verwandlung (Paschen-Backeffekt) zeigt; ein aus s -Termelektronen aufgebauter Rumpfpuls wird also seine magnetischen Eigenschaften beibehalten, ganz unabhängig von der Stärke des jeweiligen inneren Feldes, welches ein angelagertes Leuchtelektron erzeugt. Sind dagegen p -, d - usw. Termelektronen am Rumpfpuls beteiligt, so wird der jetzt auftretende Paschen-Backeffekt des Rumpfs im inneren Feld des Leuchtelektrons von der speziellen Bindungsstärke des letzteren abhängen. Infolge der Rumpfverwandlung können dann außer den g -Werten auch die γ -Werte und daher die Intervallverhältnisse der Multipletterme höherer Stufe nicht von allgemeinen Gesetzen beherrscht sein; bei letzteren scheinen gleichfalls nur gewisse Summierungsregeln (ein „Schwerpunktssatz“) allgemein zu gelten¹⁾, im Gegensatz zu der angenähert erfüllten speziellen Intervallregel bei den Multipletts erster Stufe. Entsprechend kompliziert sind auch die Intensitäten zu erwarten im Gegensatz zu den einfachen rationalen Intensitätsverhältnissen bei den Multiplettlinien erster Stufe nach Burger und Dorgelo.

Im ganzen läßt sich sagen, daß ein einfaches und einheitliches Schema die Struktur und den Zeemaneffekt der Multipletts höherer Stufe beherrscht, dessen modellmäßiger Sinn zwar im Umriß verständlich ist — die betr. Modellvorstellungen haben sogar zur Voraussage der Erscheinungen vor der Erfahrung geführt —. Die Einzelheiten des Schemas lassen aber um so deutlicher die Unzulänglichkeit der bisherigen quantentheoretischen Grundlagen bei gekoppelten Systemen erkennen.

1) Vgl. Back-Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. § 12. Verlag Springer, Berlin 1924.

(Eingegangen 19. Oktober 1924.)

11. Über die Intensität der Röntgenlinien; von A. Sommerfeld.

Die Theorie der Röntgenspektren kämpft augenblicklich mit einem eigentümlichen Zwiespalt.

Auf der einen Seite haben wir die relativistischen Dublettformeln, welche nicht nur in der L -, sondern auch in der M - und N -Serie die Energiedifferenzen gewisser Nachbarniveaus (die sogenannten „regulären“) mit außerordentlicher Schärfe darstellen. Daß diese Formeln nicht etwa willkürliche Interpolationsformeln sind, sondern daß sie mit dem Aufbau der Röntgenspektren aufs innigste verknüpft sind, zeigt sich besonders deutlich darin, daß zwischen den Werten der Abschirmungskonstanten, der einzigen in die Formel eingehenden empirischen Parameter, einfache ganzzahlige Relationen bestehen.¹⁾ (Sie verhalten sich wie 2:3 für die beiden relativistischen M -Niveaus, wie 4:6:8 für die drei relativistischen N -Niveaus.) Man muß aus der Gültigkeit der relativistischen Formeln schließen, daß diejenige Quantenzahl, welche die beiden Niveaus eines relativistischen Dubletts unterscheidet, den Charakter der *azimutalen Quantenzahl* k habe, daß also die Bahntypen, welche zu zwei solchen Niveaus gehören, sich durch ihre *Gestalt*, nicht durch ihre Lage im Atom unterscheiden.

Auf der anderen Seite betonen Grotrian²⁾ und Landé³⁾, daß das Auswahlprinzip dieser selben Quantenzahl nicht dasjenige der k , sondern das der *inneren Quantenzahl* j ist und daß auch Zahl und Anordnung der Röntgenterme formal wiedergegeben wird, wenn man die beiden Niveaus eines relativistischen Dubletts nach Analogie mit den Dubletts der Alkalien verschiedenen (nämlich um 1 verschiedenen) Werten von j bei

1) A. Sommerfeld, Journ. American Optical Society 7. S. 503. 1923.

2) W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 117 (Anm.) 1922.

3) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 16. S. 392. 1923; 24. S. 88. 1924.

gleichem k zuordnet. Landé¹⁾, sowie Bowen und Millikan²⁾ zeigen überdies, daß die Dublettdifferenzen im sichtbaren und im fernen ultravioletten Gebiet durch geeignet modifizierte Formeln von der gleichen relativistischen Bauart mit den gleichen Feinstrukturkonstanten dargestellt werden wie die Röntgenspektren. Wir sind aber überzeugt, daß die Bahnen der sichtbaren Dubletts sich nicht durch ihre Gestalt, sondern durch ihre *Lage* voneinander unterscheiden im Widerspruch zu der Deutung der sie darstellenden relativistischen Formel.

In der vierten Auflage meines Buches über „Atombau“ (S. 317 und S. 656) habe ich zu den im vorstehenden skizzierten Argumenten zwei weitere hinzugefügt, die ebenfalls dafür sprechen, daß die die Relativitätsdubletts unterscheidende Quantenzahl vom Charakter der j , nicht der k sei, bzw. daß die die „Abschirmungsdubletts“ unterscheidende Quantenzahl vom Charakter der k , nicht der j sei: 1. das Absterben der Energieniveaus bei abnehmender Atomnummer, 2. die Intensitätsverhältnisse der Röntgenlinien. Den zweiten Punkt möchte ich hier etwas weiter ausführen, da er belangreiche Fingerzeige für die Röntgenspektroskopie zu liefern verspricht.

1. Bekanntlich ist das Intensitätsproblem der Spektrallinien im sichtbaren Gebiet in ein neues Stadium getreten, seitdem im Physikalischen Institut zu Utrecht quantitative Messungsmethoden ausgebildet und durchgreifende arithmetische Gesetzmäßigkeiten an den Intensitäten der Multipletts festgestellt wurden. Wir brauchen hier nur die die Dublettsysteme betreffenden Resultate zu erwähnen.

Zunächst gilt für das „einfache Dublett“ (sp) oder (ps) das von den D -Linien hier bekannte Verhältnis 2:1 (auch für die höheren Glieder der Hauptserie).

Sodann ergab sich für das „zusammengesetzte Dublett“ (pd), zwei Hauptlinien und ein Satellit, das Verhältnis 9:1:5. Indem man den Satelliten 1 das eine Mal zur stärkeren Hauptlinie 9, das andere Mal zur schwächeren 5 hinzufügt, d. h. in-

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 25. S. 46. 1924.

2) J. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. 23. S. 764. 1924.
(Vorläufige Mitteilung.)

dem man das eine Mal die d -Differenz, das andere Mal die p -Differenz als nicht aufgelöst ansieht, erhält man die Verhältnisse der Intensitätssummen 10:5 bzw. 9:6, welche sich verhalten wie die „Quantengewichte“ der p - bzw. d -Terme 4:2 bzw. 6:4.

Dieselben „Summenregeln“ (Burger und Dorgelo) angewandt auf die zusammengesetzten Dubletts (df) und (fg) liefern auf Grund der Quantengewichte des f - und g -Terms 20:1:14 bzw. 35:1:27.

Zur Orientierung im Röntgengebiet müssen wir zunächst die Bezeichnung der verschiedenen Energieniveaus hersetzen. In der ersten Zeile der nachfolgenden Tabelle steht die ursprüngliche, in der zweiten die von Bohr abgeänderte Bezeichnung, in der dritten diejenige Bezeichnung durch Doppelindizes, die ich in der neuen Auflage meines Buches benutze; wir wollen diese Indizes (in meinem Buche anschließend an Bohr k_1, k_2 genannt) hier mit den optischen Quantenzahlen k bzw. j in Parallele setzen, trotzdem wir dadurch in Widerspruch geraten mit dem Sinn der Relativitätsformeln (vgl. die Einleitung). Die dritte Quantenzahl (Hauptquantenzahl n) ist bereits in der Bezeichnung K, L, M, \dots enthalten und spielt für die Intensitätsfragen keine Rolle (vgl. unten). Schließlich geben wir in der vierten Zeile die Paschensche Bezeichnung der entsprechenden sichtbaren Terme, d. h. solcher Terme, welche zu gleichen Werten von k und j wie die darüberstehenden Röntgenterme (oder Röntgenniveaus) gehören. Diese Zuordnung ist die gleiche wie in den genannten früheren Arbeiten von Grotrian und Landé. Wir erlauben uns dabei nur eine Abweichung von Paschen insofern, als wir die Indizes bei $p, d, f \dots$ direkt gleich den betreffenden inneren Quantenzahlen¹⁾ setzen, also die Indizierung nicht nach der Größe der Terme vornehmen. Wir meinen und hoffen, daß diese Abweichung auch im sichtbaren Gebiet allgemein angenommen werden sollte, nachdem

1) In meiner Normierung der j , welche gewichtige formale Vorteile bietet (vgl. mein Buch, 4. Aufl., Kap. 8), sind die j des Dublettsystems halbzahlig; die Indizes werden aber aus drucktechnischen Gründen ganzzahlig geschrieben, nämlich $= j + \frac{1}{2}$, gesetzt. Die Quantengewichte, welche in meiner Normierung stets gleich $2j + 1$ sind, werden daher im Dublett-falle gleich dem Doppelten der betreffenden Indizes.

bereits Fr. Gieseler in ihrer Cr-Arbeit die j -Werte als Indizes benutzt hat und nachdem das Auftreten der sogenannten „verkehrten“ Terme eine Indizierung nach der Termgröße illusorisch macht. (In der ursprünglichen Paschenschen Bezeichnung hätten wir statt unseres $p_1 p_2 d_2 d_3 f_3 f_4 \dots$ bzw. zu schreiben $p_2 p_1 d_2 d_1 f_3 f_1 \dots$)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|-----------|----------|------------|-----------|
| K | L_α | L_β | L_γ | M_α | M_β | M_γ | M_δ | M_ϵ | N_γ | N_δ | N_ϵ | N_ζ | N_η | N_θ | N_ι |
| K | L_{II} | L_{III} | L_{IV} | M_I | M_{II} | M_{III} | M_{IV} | M_V | N_I | N_{II} | N_{III} | N_{IV} | N_V | N_{VI} | N_{VII} |
| K | L_{11} | L_{21} | L_{31} | M_{11} | M_{21} | M_{31} | M_{41} | M_{51} | N_{11} | N_{21} | N_{31} | N_{41} | N_{51} | N_{61} | N_{71} |
| $1s$ | $2s$ | $2p_1$ | $2p_2$ | $3s$ | $3p_1$ | $3p_2$ | $3d_2$ | $3d_3$ | $4s$ | $4p_1$ | $4p_2$ | $4d_2$ | $4d_3$ | $4f_3$ | $4f_4$ |

2. K -Serie. Hier interessiert vor allem das Dublett $K\alpha, \alpha'$ (in der Siegbahnschen Bezeichnung $K\alpha_1, \alpha_2$). $K\alpha$ bedeutet den Übergang $L_{22} \rightarrow K$, $K\alpha'$ den Übergang $L_{21} \rightarrow K$; das Dublett $\alpha\alpha'$ entspricht also (vgl. die vorstehende Tabelle) dem Dublett ($s p$) der Alkalien, z. B. den Linien D_2, D_1 . Dem entspricht auch die Intensität der Linien: Siegbahn und Zacek stellten durch genaue Messungen bei Fe, Cu, Zn das Verhältnis 100:50 fest. Dasselbe Verhältnis ergaben ältere Messungen an Mo und W. Über das Verhältnis $K\alpha:\beta:\gamma$ (in Siegbahns Bezeichnung $K\alpha_1:\beta_1:\beta_2$) können wir auf Grund der optischen Erfahrungen bisher keine begründeten Angaben machen, da es sich hier nicht um Linien desselben Multipletts, sondern um die aufeinander folgenden Glieder einer Serie (bei wachsendem n des Anfangsniveaus) handelt. Dagegen würden wir, wenn es einmal möglich sein wird, die Linien β und β' getrennt zu messen ($K\beta = M_{32} \rightarrow K$, $K\beta' = M_{31} \rightarrow K$), hier dasselbe Intensitätsverhältnis 2:1 erwarten wie bei $K\alpha, \alpha'$.

3. L -Serie. Zusammengesetzte Dubletts. Wir betrachten vor allem den Komplex $L\alpha, \alpha', \beta$ (in Siegbahns Bezeichnung $L\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$). Die drei Linien desselben entstehen aus den Übergängen $M_{33} \rightarrow L_{22}$, $M_{32} \rightarrow L_{23}$ und $M_{31} \rightarrow L_{21}$. Sie entsprechen daher genau (vgl. die Tabelle) dem zusammengesetzten Dublett ($p d$) der Alkalien: $L\alpha$ ist die erste Hauptlinie, $L\alpha'$ der Satellit, $L\beta$ die zweite Hauptlinie. Auf diese Analogie habe ich schon 1916 (Ann. d. Phys. 51. S. 146) hingewiesen. Indem wir die Intensitätsmessungen aus dem Sichtbaren in das Röntgengebiet übertragen, erwarten wir die Verhältnisse

$$L\alpha:\alpha':\beta = 9:1:5.$$

Hiermit stimmt innerhalb der Fehlergrenze der älteren Messungen vollkommen überein die Angabe¹⁾ von Duane und Patterson (1920), wonach bei Wolfram $L\alpha:\alpha' = 10:1$ gefunden wurde. Wir dürfen also auch der Voraussage $L\alpha:\beta = 9:5$ vertrauen; die experimentelle Prüfung ist im letzteren Falle, wenigstens bei den schwereren Elementen, schwieriger, weil die Linien α und β relativ weit auseinander liegen.

Dasselbe Verhältnis 9:1:5 erwarten wir bei den Linien $L\gamma:\gamma':\delta$ und $L\zeta:\zeta':\vartheta$, welche den Übergängen $N \rightarrow L$ und $O \rightarrow L$ entsprechen, also im optischen Gebiet den zusammengesetzten Dubletts $2p - 4d$ bzw. $2p - 5d$. Eigentliche Messungen der Intensitäten in diesen Gruppen liegen nicht vor. Da übrigens γ' von γ und ζ' von ζ kaum getrennt werden kann, würde die Messung nur das Verhältnis $\gamma + \gamma':\delta$ und $\zeta + \zeta':\vartheta$, also 10:5 liefern können, entsprechend der Summenregel (vgl. oben). Daß wir in diesen letzteren Gruppen dieselben Intensitätsverhältnisse voraussehen, wie bei $L\alpha, \alpha', \beta$, besagt offenbar, daß die Hauptquantenzahl n für die Intensitätsfrage gleichgültig ist — in Analogie zur Prestonschen Regel der Zeemaneffekte. Übrigens sei bemerkt, daß bei unvollständiger Ausbildung der äußeren Niveaus Abweichungen von den hier angegebenen Intensitätswerten zu erwarten sind, desgleichen bei ungenügender Größe der anregenden Spannung. Daß andererseits durch Elektronengruppen, welche zwischen Anfangs- und Endniveau liegen, die Intensitätsregel gestört würde, wie es Hr. Stoner (vgl. unten) annimmt, ist hier nicht in Betracht gezogen.

4. *L-Serie. Einfache Dubletts.* Wir betrachten hier zunächst die unter sich analogen Dubletts

$$L\epsilon, \eta; L\iota, \kappa \quad (\text{nach Siegbahn } l, \eta; \beta_6, \gamma_6),$$

die beide als Endniveau L_{22} und L_{21} und als Anfangsniveau

$$M_{11} \text{ bzw. } N_{11}$$

haben. Ihr optisches Gegenstück sind die Linien der II. N.-S. $2p_j - 3s, 2p_j - 4s$. Als Intensitätsverhältnis erwarten wir demnach 2:1. In der Tat ist nach Coster²⁾ in beiden die zweite Linie zwei- bis dreimal schwächer als die erste.

1) W. Duane u. R. A. Patterson, Proc. Nat. Ac. 6. S. 518. 1920.

2) D. Coster, Phil. Mag. 43. S. 1088. 1922.

Schließlich findet sich eine Angabe über das Dublett $L\varphi, \varphi'$ (β_3, β_4 von Siegbahn) bei Duane und Patterson; ihr Intensitätsverhältnis wird gleich 15:9 gefunden. Da es sich hier um die Übergänge $M_{23} \rightarrow L_{11}$ und $M_{31} \rightarrow L_{11}$ handelt, also optisch gesprochen um Linien vom Typus $2s - 3p_3$ und $2s - 3p_1$, so erwarten wir auch hier das Verhältnis 2:1, was kaum einen Widerspruch gegen die Angabe 15:9 bedeuten dürfte. Ähnlich im Falle xx' (γ_3, γ_2 von Siegbahn), wo Duane und Patterson das Verhältnis 18:14 finden. Die übrigen Messungen von Duane und Patterson können wir hier nicht verwerten, da sie nicht zusammengehörige Komponenten eines Linienkomplexes, sondern verschiedene Glieder der Serie betreffen.

5. *M- und N-Serie.* Da Intensitätsmessungen hier nicht vorliegen, begnügen wir uns mit zwei Vorhersagen. Die Liniengruppen $M\alpha, \alpha', \beta$ bzw. $N\alpha, \alpha', \beta$ entsprechen den zusammengesetzten Dubletts (df), (fg) der Alkalien. Ihre Intensitäten sollen nach den obigen Summenregeln gegeben sein durch 20:1:14 bzw. 35:1:27.

6. Die hier behandelten Intensitätsbeziehungen werden, soweit sie die einfachen Dubletts vom Intensitätsverhältnis 2:1 betreffen, bereits in einer Arbeit von E. C. Stoner¹⁾ besprochen. Während wir uns auf die formale Analogie mit den sichtbaren Spektren stützten, und die Intensitäten aus den Quantengewichten der analogen optischen Terme entnehmen, geht Hr. Stoner modellmäßig von den Elektronenzahlen in den betreffenden Energieniveaus aus, die er den Quantengewichten gleich setzt. Das Intensitätsverhältnis 2:1 folgt dann unter der Annahme, daß die Stärke der Linienemission proportional mit der Elektronenzahl sei.

Es sei aber bemerkt, daß diese interessante Deutung für das Intensitätsproblem im allgemeinen noch nicht ausreicht, sondern durch die von uns benutzten Summenregeln ergänzt werden muß. Zur Erläuterung verweisen wir z. B. auf die Gruppe $L\alpha, \alpha', \beta$. Die Linien $L\alpha$ und $L\alpha'$ haben als Anfangsniveaus M_{33} und M_{32} mit den Quantengewichten (oder nach

1) E. C. Stoner, Phil. Mag. 48. S. 719. Oktober 1924.

Hrn. Stoner Elektronenzahlen) 6 und 4 bei gemeinsamen Endniveau L_{22} . Ihre Stärke verhält sich aber sicher nicht wie 6:4, sondern¹⁾ vielmehr wie 9:1 (nach Duane und Patterson wie 10:1). Selbstverständlich ist diese Bemerkung ohne Einfluß auf die weitergehenden Folgerungen, die Hr. Stoner für die Theorie des periodischen Systems zieht und die uns (z. B. im Falle des Kohlenstoffmodells) sehr beachtenswert erscheinen.

Obwohl mit dem Vorhergehenden nur lose zusammenhängend, sei eine Bemerkung über die Gruppe der seltenen Erden eingeschaltet. Nach Hr. Stoner kommt sie dadurch zustande, daß nacheinander sechs Elektronen im Niveau N_{43} und acht Elektronen im Niveau N_{44} eingebaut werden. Wir können also nach sechs Schritten eine abgeschlossene Schale erwarten mit in sich ausgeglichenem Magnetismus. Diese Erwartung entspricht qualitativ der Unterteilung der seltenen Erden in Cererden und Yttererden und ihrem magnetischen Verhalten: Ein Anstieg des Paramagnetismus in der kürzeren Gruppe der Cererden mit darauffolgendem Abstieg zu einem Minimum bei 62 Sm, dann ein abermaliger steilerer Anstieg in der längeren Gruppe der Yttererden und ein Abfall zu Null bei 71 Cp. Allerdings muß bemerkt werden, daß in der Eisengruppe, in der nach Stoner die Niveaus M_{32} und M_{33} mit vier und sechs Elektronen vervollständigt werden, ein einheitlicher Auf- und Abstieg des Paramagnetismus statthat, nicht eine Unterteilung in zwei Untergruppen wie bei den seltenen Erden.

7. Die Schwierigkeiten, von denen wir in der Einleitung ausgingen, werden durch unsere Intensitätsbetrachtungen nicht gehoben, sondern eher verschärft. Die Quantenzahl, welche die beiden Niveaus eines relativistischen Dubletts unterscheidet, tritt hier in volle Analogie zur Quantenzahl j der sichtbaren Dubletts, während sie nach dem Sinn der Relativitätsformel der Quantenzahl k entsprechen müßte.

1) Auf diesen Gegensatz weisen Duane und Patterson schon 1920 hin, a. a. O. S. 527. Stoner läßt das Verhältnis $L\alpha:L\alpha'$ unentschieden, weil von dem Niveau M_{32} außer $L\alpha'$ auch $L\beta$ ausgeht. Wie sich die von M_{32} im ganzen ausgestrahlte Intensität auf diese beiden Emissionen verteilt, wird gerade durch die Summenregeln bestimmt.

Der relativistische Charakter der Dublettformel bleibt dabei praktisch unerschüttert. Er hat sich sogar (vgl. die Einleitung) ausgedehnt von den Röntgen- auf die sichtbaren und ultravioletten Spektren. Die von Landé gelegentlich vertretene magnetische Natur der Relativitätsdubletts ist von ihm selbst fallen gelassen worden. Und nicht nur die relativistische, sondern auch die G. Hertzsche Formel der Abschirmungsdubletts findet im optischen Gebiet ihre Anwendung.¹⁾ Zunächst aufgestellt für Differenzen der Röntgenniveaus L_{21} und L_{12} , überträgt sie sich auf Termdifferenzen wie $2p - 2s$ der Alkalispektren!

Durch diesen Zwiespalt wird die Wichtigkeit betont, welche quantitative Intensitätsmessungen auch im Röntgengebiete beanspruchen dürfen. Geben sie uns doch direkten Aufschluß über die statistischen Gewichte der Atomzustände (bzw. nach Hrn. Stoner über die Elektronenzahlen der Atomshalen). Daß die Messungen unsere Vermutungen der arithmetischen Regelmäßigkeiten exakt oder mindestens angenähert bestätigen werden, scheint kaum zweifelhaft. Wir dürfen hoffen, daß auf diesem Wege schließlich auch größere Klarheit über die modellmäßige Bedeutung der Röntgenspektren und über ihre relativistischen Zusammenhänge verbreitet werden wird.

1) Vgl. die in der Einleitung zitierte Mitteilung von Bowen und Millikan.

(Eingegangen 21. Oktober 1924.)

12. *Über Feinstrukturen im ersten Li-Funkenspektrum; von Hermann Schüler.*

Es ist in einer vorläufigen Mitteilung in den „Naturwissenschaften“¹⁾ berichtet worden von der Möglichkeit, das erste Li-Funkenspektrum so zu erzeugen, daß es spektroskopischen Untersuchungen zugänglich ist. Im Verlauf solcher Untersuchungen haben sich an den drei stärksten Li⁺-Linien (5485, 2934, 3714) Feinstrukturen nachweisen lassen, von denen im folgenden berichtet sei.

Die Bedingungen für eine geeignete spektroskopische Apparatur, große Lichtstärke bei hinreichender Dispersion und stigmatische Abbildung wurden weitgehend erfüllt von einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter (Radius $r = 3030$ mm) in der Runge-Paschenschen Aufstellung. Die Anordnung ist beschrieben von H. Lorensen, Tübinger Dissertation 1913.

Die beigegebene Abbildung (Fig. 1) zeigt die Li⁺-Linie 5485 in II. Ordnung (Dispersion 4,9 Å.-E. pro Millimeter). Infolge der stigmatischen Abbildung entspricht das Bild genau den Verhältnissen der Lichtquelle, die scharf zwischen Bogen- und Funkenlinien zu unterscheiden gestattet. Das Funkengebilde 5485 II sieht deshalb ganz anders aus als die Li-Bogenlinie 2741 IV mit ihren Geistern. Da die großen Intensitätsunterschiede innerhalb 5485 eine gute Wiedergabe sämtlicher Linien gleichzeitig nicht gestatten, so ist die Liniengruppe in Fig. 2 schematisch dargestellt. Die Wellenlängen sind als Abszisse aufgetragen, die Ordinate stellt die Intensitäten dar; diese sind geschätzt und haben keinen Anspruch auf große Genauigkeit. In Tab. 1 sind alle Meßresultate der Gruppe 5485 zusammengestellt. Als Normale diente Li-Bogen 2741,29 (I.-A.) mit ihren Geistern.²⁾

1) Naturwissenschaften Heft 28. XII. 1924.

2) Vorläufige Vergleiche mit Normalen des Neonspektrums machen es wahrscheinlich, daß der Wert 2741,29 (I.-A.) noch um 0,1 bis 0,2 Å.-E.

Tabelle 1.

Li^+ 5485 II. Normale Li-Bogen 2741,29 (I.-A.) IV. Dispersion in der II. Ordnung 4,9 Å.-E. pro Millimeter, mittlerer Meßfehler 0,02 Å.-E. Das Auflösungsvermögen des Gitters beträgt in I. Ordnung 50192, das ergibt für 5485 II. eine theoretische Auflösung von etwa 0,05 Å.-E., die bei guter Justierung mühelos erreicht wird.

| Liniennummer | Intensität | Wellenlänge in Luft (I. A.) | $\gamma_{\text{vac.}}$ | Bemerkungen |
|--------------|------------|-----------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 0,5 | 5483,55 | 18231,31 | Gemessen im stärksten elektrischen Felde. Vorgelagerte violette Komponente. Messung schwierig, da Nr. 5 stört. |
| 2 | 2 μ | 83,68 | 230,88 | |
| 3 | 5 | 83,88 | 230,21 | |
| 4 | 7 | 84,62 | 227,75 | |
| 5 | 15 | 84,72 | 227,42 | Messung schwierig. |
| 6 | 6 | 84,82 | 227,09 | |
| 7 | 1 | 85,03 | 226,39 | |
| 8 | 9 | 85,19 | 225,46 | |
| 9 | 5 | 85,37 | 223,26 | |
| 10 | 2 | 85,49 | 224,86 | |
| 11 | 0,5 | 85,67 | 224,26 | |

↓ Bogen von 2741, IV

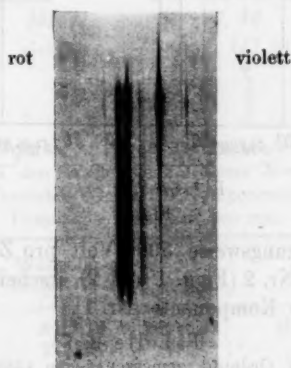
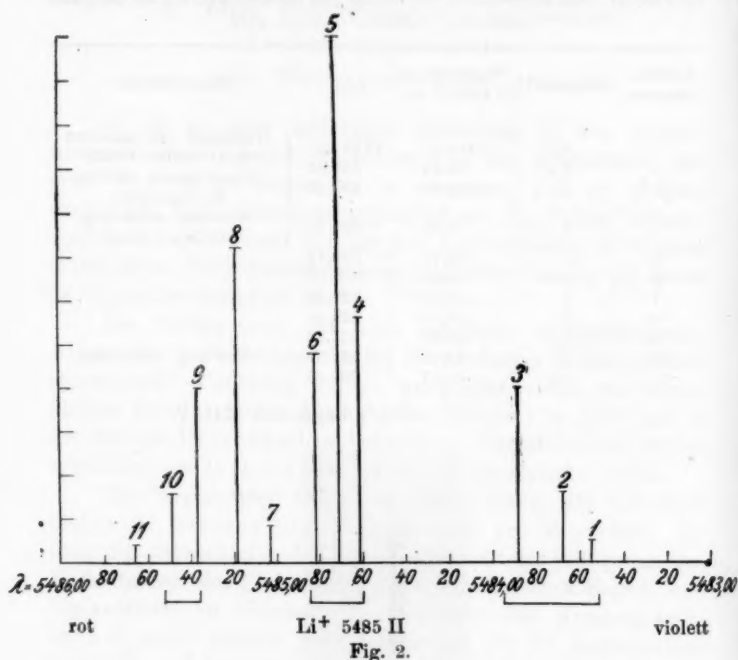
5485 Li^+ II

Fig. 1.

korrigiert werden muß, so daß auch die absoluten Werte von 5485 noch entsprechend zu ändern sein werden. Die dadurch bedingte Änderung der relativen Werte kommt bei der vorliegenden Meßgenauigkeit nicht in Betracht.

Die Funkenlinien leuchten hauptsächlich in Räumen, deren elektrische Feldstärke praktisch gleich Null ist. Nur in den unteren 5 mm der Abbildung (Fig. 1) ist 5485 dargestellt, wie sie in einem Dunkelraum leuchtet, dessen maximale elektrische



Feldstärke schätzungsweise 5000 Volt pro Zentimeter beträgt. Neben der Linie Nr. 2 (Figg. 1 und 2) erscheint im Felde nach Violett eine neue Komponente (Nr. 1).

Tabelle 2.

Li⁺ 2934 III. Ordnung gemessen gegen 4339,24 Hg (I.-A.)
und 4358,94 Hg (I.-A.)
Dispersion 3,48 Å.-E. pro Millimeter.

| Liniennummer | Intensität | Wellenlänge in Luft (I.-A.) | $\nu_{vac.}$ | Bemerkungen |
|--------------|-----------------|-----------------------------|--------------|-------------|
| 1 | 1 ¹⁶ | 2934,07 | 31072,36 | |
| 2 | 3 | 2934,13 | 34071,66 | |
| 3 | 0,5 | 2934,26 | 34070,16 | |

Die nächste Linie mit Feinstrukturen, 2934, ist entsprechend 5485 in Fig. 3 schematisch dargestellt. Tab. 2 enthält die Meßresultate. Das Aussehen der Komponente 1 läßt bei noch größerer Dispersion eine weitere Unterteilung vermuten.

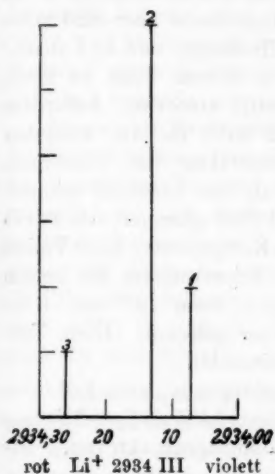


Fig. 3.

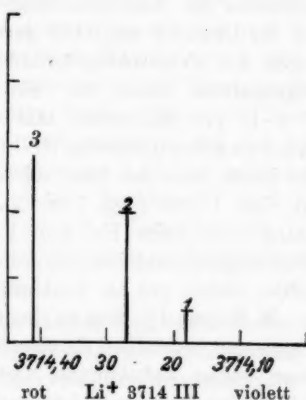


Fig. 4.

Tabelle 3.

3714. III. gemessen gegen Li-Bogen 2741,27 (I.-A.) und 3721,00 (I.-A.). Mögliche Fehler in den Wellenlängen dieser Normalen können eine Korrektur an den absoluten Werten der Komponenten von 3714 erfordern. Dispersion 3,28 Å.-E. pro mm.

| Linien-nummer | Intensität | Wellenlänge in Luft (I.-Å.) | $\nu_{\text{vac.}}$ | Bemerkungen |
|---------------|------------|-----------------------------|---------------------|-------------------|
| 1 | 0 | 3714,18 | 26916,23 | Messung schwierig |
| 2 | 1 | 3714,27 | 915,58 | |
| 3 | 1,5 | 14,41 | 914,57 | |

Was die Einordnung der drei genannten Funkenlinien in das Serienschema des Li⁺-Spektrums anbetrifft, so läßt sich von 3714 und 2934 noch nicht angeben, wozu sie gehören. Daß sie in das sogenannte Dublettsystem gehören, ist nach den zurzeit vorliegenden Befunden sehr unwahrscheinlich. Es ist zwar in der obengenannten Mitteilung (a. a. O.) 2934 als

$2s-2p$ gedeutet worden, aber diese Deutung läßt sich nicht aufrecht erhalten, vielmehr weist die neuerdings gefundene s Termfolge darauf hin, daß 5485 als $2s-2p$ anzusprechen ist. Da die Termwerte $2s$ und $2p$ zurzeit nur durch Extrapolation¹⁾ aus den p und s Termfolgen bestimmt werden können, so ist die Deutung nicht absolut sicher. Andererseits aber sind unter Berücksichtigung der Analogien des He-Bogen- und Li-Funkenspektrums die Extrapolationsfehler in diesem Falle so klein, daß die Deutung von 5485 gerechtfertigt erscheint. Außerdem zeigen die Feinstrukturbefunde, daß 5485 die am weitesten aufgespaltene Linie ist. Ihre Grobstruktur (bei Dispersion 17 Å.-E. pro Millimeter) läßt deutlich ihre Identität mit der Paschenschen ultraroten He-Linie²⁾ 10830 erkennen, eine starke sehr breite Linie mit einer schwachen Komponenten nach Violett (vgl. Tab. 1 und Figg. 1 und 2). Die Schwerpunkte der beiden Linien sind beim He um 1 Einheit, beim Li^+ um 4 bis 5 Schwingungszahleinheiten voneinander getrennt. Diese Tatsachen stehen gut im Einklang miteinander.

M. Morand³⁾, dem es ebenfalls gelungen ist, neue Li-Linien zu erzeugen, bezeichnet die eben diskutierte 5485 als $2p-3d$ eines neuen bisher unbekannten Ortholithiumbogenspektrums. Die vorliegenden Befunde widersprechen insofern dieser Anschauung, als das nächste Glied seiner Serie, $2p-4d$, 4244 nicht in den geringsten Andeutungen vorhanden ist, während Morand 5485 mit Intensität 3 und 4244 mit Intensität 2 angibt. Ähnliches gilt auch von den Linien 3714 und 4814. Nach Morand soll sein: 3714 (Intensität 4) Ortholithiumbogenspektrum $1s-2p$ und 4814 (Intensität 2) $2p-3s$. In der Lichtquelle des Verfassers tritt nun 3714 in einer solchen Intensität auf, daß sie bei einer Dispersion von 3,28 Å.-E. pro mm beobachtet werden konnte, während von 4814 auch bei der geringen Dispersion von 17 mm pro Å.-E. nie eine Andeutung bemerkt worden ist, eine Tatsache, die mit den Intensitätsangaben von M. Morand nicht im Einklang steht. Ferner können seine Angaben über

1) Um die Termwerte $2s$ u. $2p$ an das übrige Termschema anschließen zu können, sind Untersuchungen mit einem Vakuumspektrographen erforderlich.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 27. S. 537. 1908.

3) M. Morand, Soc. Française de Phys. Bull. Nr. 204. 1924.

die Struktur von 2934 nicht bestätigt werden. Nach ihm erscheint 2934,1 als ein Dublett mit Komponenten von ungefähr gleicher Intensität und von der Wellenlänge 2933,85 und 2934,5. In unserem Falle (vgl. Fig. 2, Tab. 2) ist die Existenz dreier Komponenten sichergestellt, die durchaus nicht die gleiche Intensität haben. Der Abstand der äußersten Komponenten (Nr. 1 und 3) voneinander beträgt nur 0,19 Å.-E., während Morand einen Komponentenabstand von 0,65 Å.-E. angibt.¹⁾ 2934 hat vielmehr eine gewisse Ähnlichkeit mit den *p, d* bzw. *p, s* Linien des He-Bogenspektrums, wo Komponente 1 und 2, die bereits differenzierte Hauptkomponente und Komponente 3 den schwachen Begleiter darstellen würde. Aber wie bereits bemerkt, hat sich diese Linie noch nicht in das bis jetzt bekannte Serienschema einordnen lassen. Es ist auch noch nicht der Gedanke von der Hand zu weisen, daß die Parolithiumfunkenlinien, von denen die *s*-Termfolge bis jetzt noch fehlt, so daß das Serienschema noch unvollständig ist, ebenfalls eine Struktur aufweisen.

Wenn man nun Rückschlüsse von den Feinstrukturbefunden am Li^+ -Spektrum auf das He-Bogenspektrum machen will, so ist wohl die Annahme, daß sich im He-Bogenspektrum in spektroskopisch verkleinertem Maßstabe alle diese Feinstrukturen wiederfinden werden, nicht ungerechtfertigt.

Unsere augenblicklichen Vorstellungen von dem Atommodell, ein positiver Kern und zwei Elektronen, geben uns keine Auskunft über die unerwartet mannigfaltigen Feinstrukturen, und es drängt sich bei Deutungsversuchen unwillkürlich die Frage auf, ob diese Erscheinungen nicht unmittelbare Wirkungen einer Kernstruktur sind.

Die Versuche am Li^+ -Spektrum werden fortgeführt.

Zum Schlusse sei Hrn. Prof. Paschen, in dessen Institut in Tübingen diese in spektroskopischer Beziehung recht anspruchsvollen Versuche durchgeführt werden durften, ganz besonders gedankt. Nur durch sein Entgegenkommen und seine

1) Ein weiterer Vergleich zwischen den Befunden von M. Morand und der Arbeit des Verfassers soll an anderer Stelle gegeben werden.

tatkräftige Unterstützung ist es möglich gewesen, die experimentelle Kenntnis vom Li^+ -Spektrum so weit zu fördern. Dank gebührt auch Hrn. Prof. Freundlich in Potsdam für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und Hrn. Dr. Saffert in Tübingen für die wertvolle Hilfe, die er bei der Ausführung der Experimente geleistet hat.

Potsdam, 25. Oktober 1924.

(Eingegangen 29. Oktober 1924.)

13. *Bemerkungen zum spektroskopischen
Verschiebungssatz. I;
von E. Fues.*

§ 1. Einleitung.

Seit Paschens Entwirrung der Spektren des einfach und doppelt ionisierten Aluminiums¹⁾, mit der gleichzeitig einhergehend Fowlers Arbeit über Si IV²⁾, und seitdem vor kurzem Bowen und Millikan³⁾ die Terme der Spektren Be II, B III CIV angegeben haben, besitzen wir 2 Reihen von je vier vollständig geordneten Spektren, die auf Grund des von Kossel und Sommerfeld angegebenen spektroskopischen Verschiebungssatzes miteinander verwandt sind. Nach dem Bohrschen Aufbauprinzip sind nämlich das neutrale Li-Atom und die Ionen Be⁺, B⁺⁺, C⁺⁺⁺ ähnlich konstruierte Gebilde, ebenso die Systeme Na, Mg⁺, Al⁺⁺, Si⁺⁺⁺, und daraus folgt jener Satz, daß ihre Spektren bis auf eine gesetzmäßige Abwandlung der Serienkonstanten übereinstimmen müssen.⁴⁾ So sicher wir aber auch auf Grund der zwei angeführten und vieler anderer Beispiele von seiner Richtigkeit überzeugt sind, so unvollständig waren seither alle Bemühungen, den zahlenmäßigen Zusammenhang wenigstens mit solcher Genauigkeit zu formulieren, daß damit bestimmte Voraussagen über die Termgrößen verwandter Spektren gemacht werden könnten. Es bedarf aber kaum eines Hinweises darauf, wie wichtig solche Verbindungsformeln für die praktische Spektroskopie wie für die Theorie des Atombaus sind. Die zwei obengenannten Reihen verwandter Spektren

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142 u. 537. 1923.

2) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. A. 103. S. 413. 1923.

3) J. S. Bowen u. R. A. Millikan, Nature 114. S. 380. 1924; vgl. auch Phys. Rev. 24. S. 209. 1924.

4) Wir sprechen im folgenden kurz von „Verschiebung“ im Sinne dieses Satzes, wenn wir den Übergang der Betrachtung von einem Atomsystem zum entsprechenden, bzw. von einem Spektrum zu seinem verwandten meinen.

regen nun zu einer Betrachtung an, die vielleicht geeignet ist, einen Schritt weiter zu führen und die weiter unten mitgeteilt werden soll, nachdem zuvor an bekannte Zusammenhänge erinnert sei.

1. Die Atomsysteme Li, Be⁺, B⁺⁺, C⁺⁺⁺ z. B. unterscheiden sich in erster Linie durch die mit jedem Reihenglied um eine Einheit wachsende Anziehungskraft der Kerne, die zur Folge hat, daß das Leuchtelektron weitab vom Rumpf sich nahezu in einem Coulombfeld der Punktladung $p = 1, 2, 3, 4 \dots$ bewegt. p hat dabei denselben Zahlenwert wie die „Ordnungszahl“ des Spektrums in der von Bohr eingeführten Bezeichnung Li I, Be II, B III, C IV usf., und ist $= Z - r$, wenn Z die Kernladungszahl, r die Zahl der Rumpfelektronen bedeutet. Nach der Bohrschen Theorie wasserstoffähnlicher Spektren folgt daraus, daß einer n_k Bahn, wenn sie nur ganz oder sehr überwiegend in jenem Außenbereich verläuft, als Energiemaß nahezu der Term $\frac{p^2 Ry}{n^2}$ zukommt. Und da alle Bahnserien (Bahnen desselben Azimutalquantums k) in solchen sich sehr weit nach außen erstreckenden Bahnen endigen, so folgt weiter, daß alle Termserien (bis auf eine Korrektur, die aber für hohe Serientglieder unwesentlich werden muß) in der angegebenen Form zu schreiben sind. Es folgt also die erste Aussage des Verschiebungsgesetzes, die sich seither ausnahmslos bestätigt hat:

a) *Die Termserien eines Spektrums der Ordnung p sind mit dem Zähler $p^2 Ry$ zu schreiben.*

b) *Entsprechende Terme verwandter Spektren verhalten sich um so genauer wie die Quadrate der Ordnungszahlen der Spektren, je vorwiegender die betreffende Bahn weit außerhalb des Rumpfes verläuft.*

Hieran schließt sich eine Regel, der erfahrungsgemäß die Spektren in groben Umrissen folgen, und die Sommerfeld und Kossel schon gleich zur Bestätigung ihres Satzes herangezogen haben:

c) *Entsprechende Multiplettabstände wachsen ungefähr mit dem Quadrat der Ordnungszahl an.*

Doch können wir sie nicht als theoretisch hinreichend begründet ansehen, solange nicht eine Erklärung der für die Aufspaltung selbst maßgebenden Termkonstanten gegeben ist.

Neuerdings haben zuerst Landé¹⁾, dann — an völlig neuen, sehr umfangreichen Beobachtungszahlen — Millikan und Bowen²⁾ Zusammenhänge aufgewiesen, die den Aufspaltungsgesetzmäßigkeiten der Röntgenterme nachgebildet sind. Sie haben gezeigt, daß die Terme eines optischen Spektrums in überraschender Ähnlichkeit reguläre und irreguläre Dubletts bilden, wie wir dies von den Röntgenspektren her kennen, daß insbesondere auch deren Abhängigkeit von geeignet gewählten effektiven Kernladungen auf sie anzuwenden ist. Damit ist zwar ein in manchen Fällen sehr sicherer neuer Leitfaden zum Vergleich verwandter Spektren gewonnen, vom theoretischen Standpunkt aus aber eher unsere Unkenntnis ins rechte Licht gesetzt, als ein Verständnis der Aufspaltungsverschiebung gegeben. Es soll daher an dieser Stelle der Hinweis auf die genannten Arbeiten genügen und im weiteren von der Komplexstruktur abgesehen werden.

2. Das Feld ist in Rumpfnähe nicht mehr wasserstoffähnlich, und es muß deshalb am Term aller Bahnen, die in dieses Gebiet hineinreichen, eine Korrektur angebracht werden. Um den Seriencharakter der Termfolgen hervortreten zu lassen, nimmt man nach Rydberg und Ritz diese Änderung meist im Termnenner vor, indem man die „wahre“ Quantenzahl n um einen Quantendefekt q zu einer scheinbaren Quantenzahl n^* vermindert und die Bahnenergie schreibt

$$\frac{p^2 R y}{(n - q)^2} = \frac{p^2 R y}{n^{*2}}.$$

Sommerfeld³⁾ hat gezeigt, daß die Rydberg-Ritzsche Termform eine naturgemäße Verallgemeinerung der Bahnenergie in einem wasserstoffunähnlichen Feld darstellt und, er gab den Zusammenhang zwischen Quantendefekt q einerseits, den Atomfeldkonstanten und Quantenzahlen andererseits. Für unsern Gegenstand ist dabei das Resultat von Interesse, daß bei gewissen vereinfachenden Voraussetzungen die Quantendefekte zweier mit Hilfe des Verschiebungssatzes aufeinander bezogener Terme proportional p sein sollten. Eine erste Zusammenstellung der Beobachtungszahlen schien diese Folgerung auch

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 25. S. 46. 1924.

2) R. A. Millikan u. J. S. Bowen, a. a. O.

3) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.

zu bestätigen, doch müssen wir heute einen solchen Zusammenhang entschieden ablehnen.¹⁾ Die Vereinfachungen jener Rechnung treffen nicht zu, für Tauchbahnen, die im Innern des Atomrumpfes bis in Gebiete wesentlich größerer Kernanziehung vordringen, haben das frühere Arbeiten des Verfassers gezeigt²⁾, und die Reihe der beobachteten Quantendefekte ist nach Einführung der wahren Quantenzahlen auch weit entfernt, jene Regel einzuhalten. Selbst für Außenbahnen beweist die von Born, Heisenberg und Hund durchgeführte Berechnung des Quantendefektes aus der Deformierbarkeit des Rumpfes³⁾, daß bei gleichbleibendem Atomfeld eher eine Proportionalität q mit p^2 zu erwarten wäre. Zusammenfassend ist zu sagen: die beobachteten Quantendefekte zeigen bei „Verschiebung“ einen Gang, für den wir noch keine geeignete Formulierung besitzen. Theoretisch verständlich ist er uns nur qualitativ, nicht quantitativ. Was die *Richtung* des Ganges anbetrifft, so bestätigt sich, wie es scheint, ausnahmslos eine Regel, die der Verfasser⁴⁾ angegeben hat:

d) Für Tauchbahnen nimmt q mit wachsendem p ab, für reine Außenbahnen nimmt q mit wachsendem p zu.

Paschen hat⁵⁾ hierfür etwa folgende einfache Begründung gegeben: der Quantendefekt ist ein direktes Maß für die Ungleichförmigkeit der effektiven Kernanziehung in verschiedenen Bereichen der Bahn. Bleibt die Bahn also bei der Verschiebung im selben Gebiet des Atomfelds — wie es für die Tauchbahnen der Fall ist —, so verringert sich beim Übergang zu höherer Kernladung die Ungleichförmigkeit des Feldes und damit auch die Größe q . Besonders einleuchtend wird dieser Prozeß beim Übergang zu unendlich großer Kernladung, wo diese in allen Teilen des Feldes allein maßgebend wird und alle Bahnen wasserstoffähnliche Gestalt annehmen, weshalb alsdann q verschwinden

1) Damit fallen auch Termschätzungen, die auf diesem Prinzip beruhen, wie diejenigen der Funkenspektren von Zink und Cadmium in E. Fues, Ann. d. Phys. 63. S. 1. 1920.

2) E. Fues, Zeitschr. f. Phys. 11. S. 364. 1922.

3) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. 22. S. 405. 1924. M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 23. S. 388. 1924.

4) E. Fues, Zeitschr. f. Phys. 11. S. 364. 1922.

5) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142. 1923.

muß. Anders dagegen für solche Bahnen, die bei kleiner überschüssiger Kernladung noch weit außen verlaufen und, wenn diese anwächst, durch Verkleinerung ihrer Dimensionen erst in den kritischen Ungleichförmigkeitsbereich hereingezogen werden. Für solche Bahnen nimmt die Ungleichförmigkeit des durchlaufenen Feldes zu, was sich in einer Zunahme des Quantendefekts ausprägt. Gerät die Bahn mit wachsender Ordnungszahl bis dicht an den Rumpf, so kann sie möglicherweise ganz ins Innere hineingezogen werden und bei den entsprechenden Systemen höherer Ordnungszahl als Tauchbahn auftreten, der Quantendefekt ihres Terms ist bei dieser Verschiebung bis zu ganz anderer Größenordnung gewachsen und kann nunmehr erst mit noch weiter wachsender Ordnungszahl wieder gegen Null hin abnehmen. Es ist bekannt, in welcher Weise Bohr dieses Einrücken von ursprünglich außerhalb des Rumpfs verlaufenden Bahnen in die Reihe der Tauchbahnen bei seiner Deutung des periodischen Systems verwendet hat, doch ist es vielleicht nicht ohne Interesse, darauf hinzuweisen, daß wir bereits in der zweiten Periode des Systems eine Andeutung dieses Prozesses finden.

In der von Millikan und Bowen¹⁾ gegebenen Zusammenstellung der mit p^2 gekürzten Terme der Li-Reihe, die hier nochmals abgedruckt sei,

Tafel 1.

| | 2 S | 2 P ₁ | 2 D | 4 F |
|-------------------|---------|------------------|----------|---------|
| Li I/1 | 43486,3 | 28582,5 | 12203,1 | 6856,1 |
| Be II/4 | 36719,5 | 28735,9 | 12206,5 | 6859,6* |
| B III/9 | 33993,1 | 28616,1 | 12207,8 | 6860,2 |
| C IV/16 | 32502,1 | 28465,3 | 12208,3* | |
| Ry/n ² | 27433,0 | 27433,0 | 12192,3 | 6858,8 |

finden wir die Reihe der Tauchbahnsterme 2 S mit zunehmender Ordnungszahl immer wasserstoffähnlicher werdend (d. h. q nimmt ab). Bei den 2 P₁-Termen dagegen ist anfangs eine Vergrößerung der Abweichung vom Wasserstoffwert festzustellen, schon bei Be II aber biegt die Reihe um und nimmt wieder ab. Zweifellos bedeutet der anfängliche Anstieg ein Hereinziehen der 2 P₁-Bahn zwar nicht in den Rumpf selbst (eine Durchdringung

1) R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Nature 114. S. 380. 1924.

von Rumpf und 2 β -Bahn wäre nur bei halbzahligem k möglich), aber in größere relative Rumpfnähe. Ein dauerndes Anwachsen der Wasserstoffähnlichkeit (= von q) zeigt sich dagegen in der Reihe der \mathfrak{D} - und \mathfrak{F} -Terme. Bei den mit * bezeichneten Be- und C-Termen scheinen Millikan und Bowen aus Mangel an vielgliedrigen Termserien die Regel direkt zur Festlegung der absoluten Termwerte benutzt zu haben. Das bedeutet eine erste quantitative Auswertung des Verschiebungssatzes, deren Berechtigung in die Augen springt. Der Zweck der folgenden Zeilen ist es, solchen Extrapolationen in weiterem Umfang theoretische Sicherheit zu verschaffen. Wir beschränken uns dabei auf die Betrachtung von *Tauchbahntermen* (mit abnehmendem Quantendefekt), deren Abschätzung ja immer die größte Schwierigkeit bereitet und doch gerade zur Deutung der stärksten Linien, sowie für die Kenntnis der Ionisierungsspannung besonders wichtig ist.

§ 2. Schreibt man den Term einer Tauchbahn anstatt in der Rydbergschen Form, unter Benutzung einer Abschirmungszahl, wie sie bei den Röntgentermen üblich ist:

$$\frac{p^2 Ry}{(n-q)^2} = \frac{Z_{\text{eff}}^2 Ry}{n^2} = \frac{(Z-s)^2}{n^2} \cdot Ry,$$

so ergibt z. B. die in Taf. 1 abgedruckte Reihe verwandter Terme folgende Werte von s :

Tafel 2.

| s bei | Li I | Be II | B III | C IV |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| 2 \mathfrak{C} | 1,7410 | 1,6861 | 1,6605 | 1,6461 |
| 2 \mathfrak{P} | 1,9793 | 1,9331 | 1,9360 | 1,9254 |

Ähnlich erhält man aus den Tafeln bei Fowler für die Na-Reihe die s -Werte:

Tafel 3.

| s bei | Na I | Mg II | Al III | Si IV |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| 3 \mathfrak{C} | 9,1558 | 8,8454 | 8,6610 | 8,5838 |
| 4 \mathfrak{C} | 9,4862 | 9,2601 | 9,1185 | 9,0185 |
| 5 \mathfrak{C} | 9,6288 | 9,4520 | 9,3389 | 9,2576 |
| 3 \mathfrak{P}_1 | 9,5828 | 9,3511 | 9,2024 | 9,1018 |
| 4 \mathfrak{P}_1 | 9,7232 | 9,5659 | 9,4620 | 9,3904 |
| 5 \mathfrak{P}_1 | 9,7916 | 9,6709 | 9,5901 | 9,5389 |

In der Fig. 1 sind die s -Werte als Funktion der Ordnungszahl p des Spektrums aufgetragen und es ist deutlich zu sehen, wie jede einzelne Reihe einem Grenzwert von s zustrebt, der in der Figur eingetragen ist. Die Lage der Asymptoten ist gewonnen, indem für eine Funktion

$$s = s_{\infty} + \frac{a}{2 - b}$$

die drei verfügbaren Konstanten s_{∞} , a und b so gewählt wurden, daß die Punkte $p = 1, 2, 4$ genau und damit in allen Fällen auch $p = 3$ sehr annähernd getroffen wurden.

Man findet für die Reihen:

$$\text{Li } 2\text{S} : s = 1,5917 + \frac{0,25865}{x - 1,2808} (+0, 0, -2, 0 \text{ der letzt. Stelle}),$$

$$\text{Li } 2\text{P}_1 : s = 1,8650 + \frac{0,3847}{x + 0,3644} (+0, 0, -7, 0),$$

$$\text{Na } 3\text{S} : s = 7,9070 + \frac{3,7755}{x - 7,9767} (+0, 0, +24, 0),$$

$$\text{Na } 4\text{S} : s = 8,4820 + \frac{3,4562}{x - 7,5585} (+0, 0, 14, 0),$$

$$\text{Na } 5\text{S} : s = 8,8041 + \frac{3,0223}{x - 7,3353} (+0, 0, 13, 0),$$

$$\text{Na } 3\text{P}_1 : s = 8,5417 + \frac{3,6369}{x - 7,5067} (+0, 0, -14, 0),$$

$$\text{Na } 4\text{P}_1 : s = 8,9705 + \frac{2,8492}{x - 7,2148} (0, 0, -10, 0),$$

$$\text{Na } 5\text{P}_1 : s = 9,1957 + \frac{2,3458}{x - 7,0632} (0, 0, -7, 0).$$

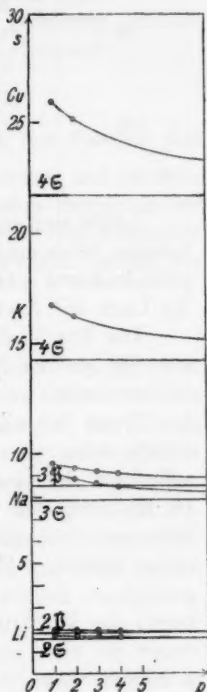


Fig. 1.

Freilich hätte man bei anderer Funktionswahl die Lage der Asymptoten noch ein wenig verschieben können. Allein es werden unten theoretische Gründe angegeben, die unser Vertrauen in die gewonnenen Extrapolationskurven sehr bestärken.

Die Figur enthält weiter die Anfänge andrer Verschiebungsreihen, ausgehend von den Termen der übrigen Alkalien, sowie der Elemente Cu, Ag, für welche sich s berechnet zu:

Tafel 4.¹⁾

| s bei | K I | Ca II | s bei | Cu I | Zn II |
|-----------|--------|--------|------------------|---------|---------|
| 4 \odot | 16,741 | 16,216 | 4 \odot | 25,9860 | 25,4038 |
| | | | 5 \odot | 26,9102 | 26,4138 |
| | | | 6 \odot | 27,2375 | 26,8423 |
| | Rb I | Sr II | 4 \mathbb{P}_1 | 26,8561 | 26,2678 |
| 5 \odot | 34,230 | 33,500 | 5 \mathbb{P}_1 | 27,2841 | 26,8600 |
| | | | 6 \mathbb{P}_1 | | 27,1402 |
| | Cs I | Ba II | | Ag I | Cd II |
| 6 \odot | 51,790 | 50,860 | 5 \odot | 43,2693 | 42,4261 |
| | | | 6 \odot | 44,5339 | 43,8151 |
| | | | 7 \odot | 44,9723 | |
| | | | 5 \mathbb{P}_1 | 44,3588 | 43,4780 |
| | | | 6 \mathbb{P}_1 | 44,9672 | 44,3329 |
| | | | 7 \mathbb{P}_1 | | 44,7342 |

Leider sind uns aus diesen Reihen immer nur je zwei Spektren bekannt, allein man kann trotz der geringen Punktezah! die Extrapolationskurve schon mit ziemlicher Sicherheit ziehen, weil sich die Lage der Asymptoten theoretisch abschätzen läßt.

Die Erschließung weiterer Funkenspektren ist aber nur aus der *rechten* Hälfte von Tafel 4 möglich. Nach Bohr bricht nämlich in der vierten und in allen folgenden Perioden der Typus der alkaliähnlichen Gebilde schon beim folgenden Erdalkali-Ion ab. Sc^{++} z. B. besitzt nicht mehr eine 4_1 -Bahn außerhalb der zwei Achterschalen, sondern verwendet sein 19. Elektron zum vollständigen Ausbau der *M*-Schale. Es ist daher gar nicht mehr dem Na-Atom im Sinn des Verschiebungssatzes ähnlich. Ebenso hören auch die mit Rb und Cs angefangenen Reihen schon mit dem 2. Glied auf. — Anders liegen die Verhältnisse bei der Kupfer- und Silberreihe, von denen die erste eine ungestörte Fortsetzung besitzt, die zweite wenigstens über 11 Glieder sich erstreckt.

Ehe wir aber versuchen, solche Schlüsse aus Fig. 1 zu ziehen, muß beschrieben werden, wie man die Lage der eingezeichneten Asymptoten theoretisch gewinnen kann.

§ 3. Wir denken uns also ein Atomgebilde vom Typus der zu betrachtenden Reihe, jedoch von vornherein mit un-

1) Die Termwerte von Zn II und Cd II sind der in dieser Festschrift (S. 145) erscheinenden Dissertation von G. v. Salis entnommen, die im Tübinger Institut unter Leitung von Prof. Paschen und Dr. Schüler angefertigt wurde und auf die mich Hr. Prof. Landé freundlich aufmerksam machte.

endlich großer Kernladung. Das hat den Vorzug, daß wir in erster Näherung alle Bahnen als nur unter dem Einfluß der Kernanziehung durchlaufen uns vorstellen können, daß wir ihnen insbesondere streng wasserstoffähnliche Gestalt und Abmessung zuschreiben werden. Weiterhin ist die Energie W des Systems (abgesehen von dem konstanten Anteil, der auf die Rumpfkongfiguration entfällt) in erster Näherung einfach die eines wasserstoffähnlichen Systems im n_k -Zustand:

$$\frac{W}{-Ryhc} = \frac{Z^2}{n^2} + \frac{\Psi}{-Ryhc}.$$

Das Zusatzglied $\frac{\Psi}{Ryhc}$ rührt her von der Störung der reinen Kernanziehung durch die Rumpfelektronen und ist klein im Vergleich zum Hauptglied. Nach bekannten Prinzipien der Störungstheorie ist Ψ einfach der Mittelwert des Potentials der störenden Kräfte, genommen über einen vollen Umlauf der ungestörten Bewegung, also:

$$\Psi = e^2 \sum_i \left(\frac{1}{\rho_i} \right),$$

wobei ρ_i den Abstand des Leuchtelektrons zum i ten Elektron des Rumpfs bedeutet. Die Gesamtwirkung der von den einzelnen Rumpfelektronen herrührenden Kräfte, die wir ja doch nicht streng berechnen können, werden wir nachher durch ein summarisches Rumpfpotential ersetzen, die obige Formel diene uns zum Beweis dafür, daß die Größe Ψ proportional mit z anwächst, denn nach der Theorie wasserstoffähnlicher Atome nehmen alle Dimensionen, auch die ρ_i , mit $1/z$ ab. Schreibt man also:

$$\frac{W}{-Ryhc} = \frac{Z^2}{n^2} \left(1 - \frac{n^2 \Psi}{Z^2 \cdot Ryhc} \right),$$

so ist der 2. Posten in der Klammer klein gegen 1 und in Wirklichkeit nur proportional $1/z$. Das erlaubt weiter die Umwandlung:

$$\begin{aligned} \frac{W}{-Ryhc} &= \frac{Z^2}{n^2} \left(1 - \frac{n^2 \Psi}{2Z \cdot Ryhc} \cdot \frac{1}{Z} \right)^2 \\ &= \frac{\left(Z - \frac{n^2 \Psi}{2Z \cdot Ryhc} \right)^2}{n^2} = \frac{(Z - s)^2}{n^2}. \end{aligned}$$

Wir haben auf diese Weise eine von z unabhängige Abschirmungszahl

$$s_\infty = \frac{n^2}{2Ryhc} \cdot \frac{\Psi}{Z}$$

gewonnen.

Ψ , das mittlere Potential des Rumpfs auf das Leuchtelektron, wenn dieses einen vollen Umlauf auf seiner n_k -Keplerellipse ausführt, berechnet sich wie folgt:

Sei q_i die Elektronenzahl der i ten Untergruppe des Rumpfs und R_i ihr mittlerer Kernabstand, so wird man die Gesamtwirkung dieser Gruppe auf das Leuchtelektron in einer geeignet gewählten Potentialfunktion V_i zusammenfassen, die eine Funktion von R und R_i ist. Mit der Abkürzung

$$P_{(R)} = -\frac{Z^2}{2n^2} R + ZR - \frac{k^2}{2}$$

wird

$$\begin{aligned} \frac{n^2 \Psi}{2R y h c} &= n^2 \sum_i q_i \frac{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{R \cdot V_i(R)}{\sqrt{P}} dR}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{R}{\sqrt{P}} dR} \\ &= \frac{1}{\pi \cdot n \sqrt{2}} \sum_i q_i \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{R \cdot V_i(R)}{\sqrt{P}} dR. \quad 1) \end{aligned}$$

Das angegebene Rechenschema ist vorläufig beschränkt auf Atomgebilde, die den neutralen Atomen der 1. Spalte im periodischen System ähnlich sind. Denn nur bei solchen kann man annehmen, daß die Rückwirkung eines Quantensprungs des Leuchtelektrons auf das System Kern-Rumpf vernachlässigbar klein ist gegen die oben betrachtete Störungsenergie. Für solche Gebilde dürfen wir aber bekanntlich die Wirkung der Rumpfelektronen weitgehend idealisieren.

Wir wollen in *erster Näherung* die Ladung der Rumpfelektronen auf Kugelschalen gleichmäßig verteilt denken, für

1) Die Formel gibt noch zu einer Bemerkung Anlaß: Ändern wir die Funktion V_i im Innern des Rumpfs ein wenig ab, so ändert sich der Betrag des Integrals für alle Ellipsen desselben k nahezu um die gleiche Größe, weil der Perihelbereich aller Ellipsen einer solchen Serie fast übereinstimmt. Damit ändert sich aber Ψ bzw. s für verschiedene Bahnen des Leuchtelektrons proportional $1/n$. Eine Korrektur der Abschirmungszahlen, die eine Änderung des Atomfelds im Innern bedeuten soll, ist also proportional $1/n$ anzubringen.

jede Untergruppe gesondert. Der Radius der Kugeln soll gleich dem mittleren Kernabstand sein, welcher den Elektronen jener Bahngruppe zukommt. Er berechnet sich aus der Formel:

$$R_{n_k} = \frac{n^2}{Z} \left(\frac{8}{2} - \frac{k^2}{2n^2} \right).$$

(Wir messen R wie üblich in Einheiten des innersten Wasserstoffradius $a_H = 0.532 \cdot 10^{-8}$ cm.)

Rechnen wir mit ganzzahligen Azimutalquanten, so hätten wir also z. B. im Fall der Na-ähnlichen Systeme die Ladung der beiden 1_1 -Elektronen auf der Kugel mit Radius $1/Z$, die der vier 2_2 -Elektronen auf der Kugel mit Radius $4/Z$, und die Ladung der vier 2_1 -Elektronen auf einer Kugel mit Radius $5,5/Z$ verteilt zu denken. Die Bahnen des Leuchtelektrons, z. B. die 3_1 -Grundbahn, tauchen dann teilweise in diese Kugelschalen ein, und es ist ein leichtes, mit ganz elementaren Rechnungen den Betrag Ψ , sowie die Zahl s hieraus in erster Näherung zu gewinnen. Die so berechnete Abschirmung wollen wir *kugelartig* nennen.

Frühere Arbeiten des Verfassers¹⁾ haben aber gezeigt, daß man mit der Annahme einer unvollständigeren Abschirmung der wahren Kraftwirkung des Rumpfs näher kommt. Anstatt auf Kugelschalen kann man die Ladung jeder Elektronengruppe in den Ecken eines beweglichen Würfels vom selben Radius konzentriert denken, der stets seine Flächenmitte dem Leuchtelektron zukehrt. Die Berechnung des Cäsiumspektrums hat ergeben, daß gerade das für Tauchbahnen wesentliche Zurückgehen der Abschirmung in unmittelbarer Nähe und im Innern des Rumpfs gut durch ein solches Kraftfeld wiedergegeben wird. Wir sehen deshalb die so gewonnene *würfelartige Abschirmung als zweite Näherung an.*²⁾

Schließlich läßt sich erwarten, daß die abschirmende Wirkung der beiden innersten 1_1 -Elektronen noch geringer als würfelartig sein wird. Deshalb werden alle Abschirmungszahlen um ein Geringes zu groß ausfallen, was sich jedoch nur feststellen läßt für die Li- und Na-Reihe, weil nur dort

1) Besonders Zeitschr. f. Phys. 21. S. 265. 1924.

2) Sie ist nur um kleine Korrektionsbeträge von jener verschieden, die am einfachsten auf graphischem Wege — durch Vergleich der beiden Potentialkurven — gewonnen werden.

mit einiger Sicherheit der empirische Verlauf zu erkennen ist. Die oben skizzierte Rechnung wurde für ganz- wie für halbzahlige Werte von k , beide Male mit „kugelartiger“ und „würfelartiger“ Abschirmung durchgeführt, und hat die in der nachfolgenden Tafel 5 verzeichneten Werte von s_{∞} ergeben. Eine Entscheidung für oder gegen die Halbzahligkeit von k ist daraus nicht zu entnehmen, der Unterschied ist höchstens für die ersten Bahnen von Bedeutung.

Tafel 5.

| s_{∞} berechnet sich: | | | | | |
|------------------------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|--------------------------------|
| für den Bahntyp | bei halbzahligem k | | bei ganzzahligem k | | aus den Beobachtungen (§ 2) |
| | kugelartig | würfelartig | kugelartig | würfelartig | |
| Li 2 \odot | 1,69 | 1,66 | 1,90 | 1,87 | 1,59 |
| 2 \P | 2,00 | 1,93 | 2,00 | 2,00 | 1,86 |
| Na 3 \odot | 7,92 | 7,75 | 8,36 | 8,19 | 7,91 |
| 4 \odot | 8,46 | 8,34 | | 8,70 | 8,48 |
| 5 \odot | 8,75 | 8,66 | | 8,96 | 8,80 |
| 3 \P | 8,59 | 8,38 | | 9,03 | 8,54 |
| 4 \P | 8,99 | 8,84 | | 9,30 | 8,97 |
| 5 \P | 9,20 | 9,09 | | 9,45 | 9,19 |
| K 4 \odot | | | 24,76 | 14,46 | |
| Cu 4 \odot | | | 22,48 | 21,94 | |
| 5 \odot | | | 23,60 | 23,20 | |
| 4 \P | | | 23,80 | 23,23 | |
| 5 \P | | | 24,73 | 24,33 | |
| Rb 5 \odot | | | 29,25 | 28,64 | |
| Ag 5 \odot | | | 36,46 | 35,61 | |
| 6 \odot | | | 38,11 | 37,44 | |
| 5 \P | | | 38,00 | 37,11 | |
| 6 \P | | | 39,50 | 38,82 | |
| Cs 6 \odot | | | 43,59 | 42,69 | |
| Au 6 \odot | | | 61,57 | 60,16 | |
| 7 \odot | | | 64,06 | 62,91 | |
| 6 \P | | | 63,57 | 62,13 | |
| 7 \P | | | 65,76 | 64,11 | |

Wie man sieht, kommt die berechnete würfelartige Abschirmung den Beobachtungen sehr nahe. Die Absolutwerte sind bei Ganzzahligkeit von k etwas zu groß, wie erwartet, denn die Abschirmung der K-Schale wurde ja zu groß in Rechnung gestellt. Bei halbzahligem k scheint die Annahme kugelartiger Abschirmung der Wirklichkeit näher zu kommen. Die Aufeinanderfolge der \odot - und \P -Terme wird dabei besser wieder-

gegeben als bei ganzzahligem k . Das ist, wenn auch nicht schwerwiegend, doch immerhin bemerkenswert. Nach dem Resultat der Rechnung stehen wir nicht an zu behaupten, daß die wirklichen Abschirmungszahlen tatsächlich Grenzwerten von nahezu der in der letzten Spalte aufgeführten Größe zustreben. Wir ziehen diese Werte den rein theoretischen vor (obwohl auch die „Beobachtungswerte“ nicht völlig willkürfrei sind) denn der Augenschein der Figur spricht für diese Wahl. Die K -Schale (und in geringem Maß die L -Schale) trägt also wirklich weniger zur Abschirmung bei, als wir in Rechnung gestellt haben. Das macht sich aber nicht bloß in den ersten beiden Perioden, sondern in allen theoretisch berechneten Werten geltend. Wir werden also die Zahlen der folgenden Perioden noch einer Korrektur unterwerfen, um sie in innere Übereinstimmung mit den Beobachtungswerten der Li- und Na-Reihe zu bringen. Man erhält so (vgl. die Bemerkung in § 3, S. 308) s_{∞} für:

Tafel 6.

| | | | | | |
|--------------------|-------|--------------------|-------|------------------|-------|
| K 4 \odot | 14,25 | Rb 5 \odot | 23,47 | Cs 6 \odot | 42,55 |
| Cu 4 \odot | 21,73 | Ag 5 \odot | 35,44 | Au 6 \odot | 60,02 |
| 5 \odot | 23,03 | 6 \odot | 37,30 | 7 \odot | 62,79 |
| 6 \odot | 23,85 | 5 \mathfrak{P}_1 | 36,74 | 6 \mathfrak{P} | 61,83 |
| 4 \mathfrak{P}_1 | 22,86 | 6 \mathfrak{P}_1 | 38,52 | 7 \mathfrak{P} | 63,85 |
| 5 \mathfrak{P}_1 | 24,03 | | | | |
| 6 \mathfrak{P}_1 | 24,75 | | | | |

Diesen Asymptoten schreiben wir aber erheblichen Annäherungswert zu und zögern nicht, sie zur Aufstellung von Extrapolationskurven zu benutzen, auch wenn sonst nur etwa zwei Punkte derselben bekannt sind.

Man findet für die Reihen:

$$\begin{aligned}
 \text{Cu } 4 \odot: s &= 21,73 + \frac{26,8555}{Z - 22,6899} \\
 5 \odot: s &= 23,03 + \frac{26,4494}{Z - 22,1834} \\
 6 \odot: s &= 23,85 + \frac{25,6508}{Z - 21,4278} \\
 4 \mathfrak{P}_1: s &= 22,86 + \frac{23,1455}{Z - 23,2080} \\
 5 \mathfrak{P}_1: s &= 24,03 + \frac{21,7136}{Z - 22,8272}
 \end{aligned}$$

$$\text{Ag } 5\text{C}: s = 35,44 + \frac{64,8634}{Z - 38,7153}$$

$$6\text{C}: s = 37,30 + \frac{65,5643}{Z - 37,9365}$$

$$5\text{P}_1: s = 36,74 + \frac{58,2857}{Z - 39,3497}$$

$$6\text{P}_1: s = 38,52 + \frac{59,0796}{Z - 37,8364}$$

§ 4. Die gewonnenen Kurven können zur Berechnung unbekannter Terme dienen,

Wir verlängern zunächst die beiden Li-Reihen und erhalten

| für | N V 2C | 2 P | O VI 2C | 2 P | F VII 2C | 2 P |
|-------------------|---------|---------|----------|-----------|-----------|-----------|
| s | 1,6366 | 1,9172 | 1,6299 | 1,9110 | 1,6249 | 1,9061 |
| $Z_{\text{eff.}}$ | 5,3634 | 5,0828 | 6,3701 | 6,0890 | 7,3751 | 7,0939 |
| Term | 789 100 | 708 700 | 1113 200 | 1 017 100 | 1 492 100 | 1 380 500 |

Daraus folgen für die Linien 2C – 2P folgende Schwingungszahlen und Wellenlängen

| N V | O VI | F VII |
|------------------|--------|---------|
| $\nu = 80400$ | 96 100 | 111 600 |
| $\lambda = 1244$ | 1040 | 896 |

Von Bowen und Millikan¹⁾ ist das Stickstoffdublett bei $\lambda = 1240$ beobachtet und erkannt auf Grund ihrer in § 1 angeführten Dublettverschiebungsgesetze, die in diesem Fall eine ebenso gute, vielleicht bessere Extrapolation liefern, weil sich bei uns ν als Differenz zweier nahezu gleich großer Zahlen berechnet und deshalb den Fehler unserer Termberechnung verzehnfacht enthält. Zur Erkennung weiterer Linien der Hauptserie dürfte sich aber der hier vorgeschlagene Weg überlegen erweisen.²⁾

Wir suchen weiterhin die Terme der verlängerten Natriumreihen auf.³⁾

1) J. S. Bowen u. R. A. Millikan, a. a. O.

2) Vielleicht stellt sich ein in Phys. Rev. 23. S. 1. 1924, S. 11 angeführtes Paar $\lambda = \begin{matrix} 1025,6 \\ 1031,4 \end{matrix}$ } noch als O VI-Dublett heraus. Es hat ungefähr die richtige Term aufspaltung.

3) In Verlängerung der Rechnungen von Fowler ist dessen Wert für die Rydbergsche Zahl benutzt.

| | 3 S | 4 S | 5 S | 3 P | 4 P | 5 P |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| s | 8,4446 | 8,9464 | 9,1984 | 9,0271 | 9,3365 | 9,4913 |
| P V Z_{eff} | 6,5554 | 6,0536 | 5,8016 | 5,9729 | 5,6635 | 5,5087 |
| Term | 523 700 | 251 200 | 147 650 | 434 800 | 219 900 | 133 150 |
| s | 8,3776 | 8,8914 | 9,1529 | 8,9699 | 9,2948 | 9,4582 |
| S VI Z_{eff} | 7,6224 | 7,1086 | 6,8471 | 7,0301 | 6,7052 | 6,5418 |
| Term | 708 100 | 346 400 | 205 700 | 602 300 | 308 200 | 187 750 |
| s | 8,3254 | 8,8481 | 9,1168 | 8,9248 | 9,2617 | 9,4818 |
| Cl VII Z_{eff} | 8,6746 | 8,1519 | 7,8832 | 8,0752 | 7,7383 | 7,5682 |
| Term | 917 050 | 455 550 | 272 650 | 794 700 | 410 500 | 251 300 |

Das ergibt für P V folgende Glieder der Hauptserie

$$3 S - m P \begin{cases} m = 3 \\ \nu = 88\,900 \\ \lambda = 1125 \end{cases} \quad \begin{matrix} 4 \\ 308\,800 \\ 329 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 5 \\ 390\,500 \\ 256 \end{matrix}$$

und der scharfen Nebenserie

$$3 P - m S \begin{cases} m = 4 \\ \nu = 183\,600 \\ \lambda = 545 \end{cases} \quad \begin{matrix} 5 \\ 287\,100 \\ 348 \end{matrix}$$

Ferner für S VI die Hauptserienglieder

$$3 S - m P \begin{cases} m = 3 \\ \nu = 105\,800 \\ \lambda = 945 \end{cases} \quad \begin{matrix} 4 \\ 399\,900 \\ 250 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 5 \\ 520\,350 \\ 192 \end{matrix}$$

und die Nebenserienglieder

$$3 P - m S \begin{cases} m = 4 \\ \nu = 255\,900 \\ \lambda = 391 \end{cases} \quad \begin{matrix} 5 \\ 396\,600 \\ 252 \end{matrix}$$

Beobachtet sind von Millikan und Bowen die Dubletts

$$3 S - 3 P \quad \begin{matrix} \text{für} & P V \\ \text{mit } \nu = & 88\,670 \end{matrix} \quad \begin{matrix} S VI \\ 105\,826 \end{matrix}$$

als solche erkannt wiederum auf Grund ihrer Dublettregeln. Übrigens sind ihnen auch die Termgrößen bekannt, weil sie die Anfangslinien der ersten Nebenserien erkannt haben und auf die wasserstoffähnlichen 3 D-Terme eine ähnliche Extrapolation anwenden, wie wir sie für Tauchbahnterme theoretisch begründet haben.

Leider liegen sämtliche anderen hier angegebenen Linien außerhalb der Bereiche, in welchen von Millikan und Bowen Wellenlängen publiziert worden sind. So liegt keine weitere Möglichkeit einer Nachprüfung vor.

Aus den in § 2 angegebenen Gründen können die von K, Rb, Cs ausgehenden Reihen nicht zur Auffindung von Funkenspektren dienen.

Dagegen erhält man in Fortführung der Cu- und Ag-Reihe folgende Termwerte:

| | 4 S | 5 S | 6 S | 4 P ₁ | 5 P ₁ | 6 P ₁ |
|------------|---------|---------|---------|------------------|------------------|------------------|
| bei Ga III | 250 070 | 108 420 | 60 915 | 183 290 | 87 560 | |
| Ge IV | 374 090 | 172 870 | 99 870 | 290 430 | 143 880 | |
| In III | | 230 930 | 101 620 | | 169 830 | 82 040 |
| Sn IV | | 340 850 | 160 900 | | 266 190 | 133 700 |

Leider steht die Bestätigung der daraus folgenden, stark ultraviolett Linien noch aus:

| | | | | |
|--------|-------------------|--------|---------|---------|
| Ga III | $\lambda = 1497;$ | 1836; | 817,2; | 615,3 Å |
| Ge IV | $\lambda = 1195;$ | 850,6; | 524,8; | 434,4 Å |
| In III | $\lambda = 1637;$ | 1466; | 671,6 Å | |
| Sn IV | $\lambda = 1339;$ | 950; | 482,8 Å | |

§ 5. Das seither Gesagte handelte nur von solchen Atomsystemen, bei denen ein einziges Valenzelektron sich im Feld eines hochsymmetrischen Atomrumpfs bewegt. In der Tat gilt auch nur hier unsere theoretische Ableitung von s_{∞} . In etwas geringerer Annäherung wird man ähnliche Betrachtungen auch auf solche Zustände anwenden können, bei denen zwar mehrere Elektronen in der äußersten Schale angebaut sind, von denen aber eines vorübergehend auf höhere Quantenbahnen gehoben ist.

Es erscheint ferner aussichtsvoll, hieran eine indirekte Berechnung solcher Ablösearbeiten anzuschließen, bei denen ein Elektron aus einem Verband gleichberechtigter Valenzelektronen herausgerissen wird. Bei dem Zustand, welcher dem Grundterm der Erdalkalien z. B. entspricht, laufen zwei Valenzelektronen auf vermutlich gleichberechtigten Bahnen um. Diese Bahnen werden in den Ionen der anschließenden Reihe ganz ähnliche Gestaltwandlungen erfahren, von sehr wasserstoffähnlichen Schleifenbahnen bis zu immer ausgesprocheneren Keplerellipsen. Dabei werden sie, genau wie im früheren Fall, immer mehr in den Rumpf hineingezogen bis zu einer Grenzlage für unendlich große Kernladung.

Schreibt man also die Arbeit, die notwendig ist, um *beide Elektronen gleichzeitig* vom Rumpf abzulösen, in der Form

$$2 \frac{(Z - s)^2}{n^2},$$

so wird s nahezu die gleiche Wandlung durchmachen, wie im Fall eines Valenzelektrons. Man kann sich nun die Ablösung *eines* Elektrons aus einem Erdalkaliumatom so vorgenommen denken, daß zuerst beide äußeren Elektronen gleichzeitig bis ins Unendliche fortgenommen werden und alsdann eines derselben wieder dem Atomverband zugeführt wird. Man hat dann zwei Prozesse, deren Arbeitswert jedesmal durch solche Betrachtungen gewonnen werden kann, wie sie hier gegeben wurden.

Auf solche Weise wird es wohl auch gelingen, die Abschirmungszahlen der Röntgenspektren zu verstehen. Hierbei ist nur noch die Mitwirkung der äußeren Schalen in Rechnung zu setzen, wofür aber schon Bohr Näherungsformeln gegeben hat.

Zusammenfassung.

Es werden Grenzwerte der Kernabschirmung angegeben, die bei der Ablösung eines einzelnen Valenzelektrons von hochsymmetrischen Atomrümpfen wirksam wird und gezeigt, daß die theoretischen Werte gut mit den in der zweiten und dritten Periode aus Beobachtungen gewonnenen übereinstimmen. Damit ist für die Extrapolationskurve der Tauchbahnsterme im Sinn des spektroskopischen Verschiebungssatzes ein wesentliches Stück, die Lage der Asymptote, festgestellt und die Vorausberechnung neuer Funkenspektren wesentlich sicherer gemacht.

(Eingegangen 24. Oktober 1924.)

Nachschrift bei der Korrektur:

Während der Drucklegung dieser Arbeit ist über denselben Gegenstand eine Abhandlung von R. Hartree (Proc. Roy. Soc. 106. S. 552. 1924) erschienen, die sich auch auf die „Verschiebung“ der Außenbahnsterme erstreckt. Ausgangspunkt und

Methode beider Arbeiten sind verschieden, aber naturgemäß verwandt. Beide benutzen modellmäßige Vorstellungen, beschränken sich dann aber auf eine Extrapolation der empirischen Termwerte und erreichen dabei, soviel bis jetzt zu erkennen ist, denselben Genauigkeitsgrad. Die Kenntnis der Funkenspektren von Zn und Cd erlaubte uns hier eine Extrapolation der Cu- und Ag-Reihe, die dort einstweilen noch aussteht.

14. Über den Zeemaneffekt des Neon; von E. Back.

Der Zeemaneffekt des von Paschen gemessenen und serientheoretisch geordneten Neonspektrums ist Gegenstand mehrerer sorgfältiger Untersuchungen gewesen:

Lohmann¹⁾ hat bei mittlerer Feldstärke ($\mathfrak{H} \sim 20000$ Gauss, Messung der Feldstärke durch Induktionswirkung) mit dem Stufengitter eine größere Anzahl von Neonlinien untersucht. Seine vorzüglichen Messungen sind von Runge²⁾ eingehend diskutiert worden und haben die Grundlage zur Aufstellung der Rungeschen Regel geliefert. Als Lichtquelle diente bei Lohmanns Versuchen ein senkrecht zu den Magnetkraftlinien gestelltes Geisslerrohr. Die von Lohmann untersuchten Linien zeigen fast alle anomale Zeemantypen. Runge konnte an Lohmanns Messungen nachweisen, daß die Abstände der Zeemankomponenten von der Mitte bei jedem dieser anomalen Typen Vielfache eines aliquoten Teils des normalen Abstands

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 \mathfrak{H}} = a = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c} (= 4,698 \cdot 10^{-5} \text{ Gauss}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

sind.

Der Grad der Annäherung an das Vielfache eines aliquoten Teils von a erwies sich, worauf Runge aufmerksam macht, nicht bei allen untersuchten Neonlinien als *gleich*, in mehreren Fällen blieb es sogar zweifelhaft, welcher Bruchteil von a zu wählen sei. Zur Beseitigung dieser Unbestimmtheit wurde von Takamine und Yamada³⁾ die experimentelle Untersuchung mit verfeinerten Mitteln wiederholt. Lichtquelle war gleichfalls ein senkrecht zu den Kraftlinien des Elektro-

1) W. Lohmann, Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens. Diss., Halle 1907.

2) C. Runge, Physik. Zeitschr. 8. S. 232ff. 1907.

3) T. Takamine u. K. Yamada, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. VII. S. 277ff. 1914.

magneten gestelltes Geisslerrohr. Dessen Licht fiel nach der einen Seite in ein Stufengitter (in *gekreuzter* Lage¹⁾ zum Spalt des vorzulegenden Prismas), nach der anderen Seite auf ein Perot-Fabry-Interferometer und dann durch ein Plangitter, in dessen erster Ordnung beobachtet wurde. Mit dieser Anordnung konnte der Wellenlängenbereich von 5000—7000 Å.-E. auf je einer Platte gleichzeitig photographiert werden, auf der einen Platte zerlegt durch das Stufengitter, auf der anderen durch das Interferometer. Die Feldstärke, gemessen durch die Aufspaltung der He-Linie 6678 Å.-E. (normales Triplett $a = 4,698 \cdot 10^{-5} \text{ Gauss}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) betrug maximal 18000 Gauss. Die Messungen ergaben zum Teil beträchtliche Abweichungen von denen Lohmanns, so daß sich die Verf. genötigt sahen, an Stelle der Rungeschen Brüche, die aus Lohmanns Messungen folgten, vielfach andere zu setzen. Die Übereinstimmung dieser Bruchreihen mit der Beobachtung ist dennoch nicht durchgängig so vollkommen, daß die Auswahl der Rungeschen Nenner überall ganz frei von Willkür erschiene.

Diese Unsicherheit gab Nagaoka²⁾ Anlaß, ihren möglichen Gründen nachzugehen. Aus der geringen, aber merklichen Verschiedenheit³⁾ der Aufspaltung magnetischer Triplets des Neons unter sich und von der Normalaufspaltung (Ne 6717, 6266, 5852), die sowohl durch Lohmanns, wie Takamine und Yamadas Messungen bestätigt wird, schließt Nagaoka auf die Möglichkeit einer Inkonzanz von a , also von e/m von einer Linie des Neonspektrums zur anderen. Zur systematischen Prüfung dieser Frage wiederholt er den experimentellen Versuch mit einem Stufengitter (gleichfalls in *gekreuzter* Lage zum Spalt des nachzulegenden Prismenspektrographen). Die Feldstärke ist ~ 13000 Gauss, als Feldnormale dient die Linie 6266 (magnetisches Triplett), als deren Aufspaltung der von Takamine und Yamadas gefundene Wert $z = \pm 4,72$ (bzw. $z/a = 1,005$) angenommen wird. Nagaokas Messungsergebnisse sind dadurch mit denen von Takamine und Yamadas unmittelbar vergleichbar. Das Ergebnis von Nagaokas

1) P. Zeeman, Arch. Néerl. de Sciences II, 14. S. 267 ff. 1909.

2) H. Nagaoka, Proc. Phys. Soc. 28 (II), S. 83 ff. 1921.

3) Diese tatsächlich vorhandene geringe Verschiedenheit findet in Tab. 6 u. 7 restlos ihre Erklärung.

Untersuchung ist eine Neubestimmung der Linienaufspaltungen des Neons, die von den vorangegangenen zum Teil abweichend gefunden werden und teilweise eine andere Auswahl Rungescher Nenner erfordern; ferner wird das Vorhandensein einer *Schwan-
kung* der aus den verschiedenen magnetisch zerlegten Neon-
linien ermittelten Werte von c/m um den Wert 1,771 festgestellt.

Wenn nach diesen mit vorzüglichen Hilfsmitteln un-
ternommenen Arbeiten der gleiche Gegenstand vom Verf. in einer
experimentellen Untersuchung nochmals aufgenommen wird, so
bedarf dies einer Rechtfertigung: Spektralapparat, Lichtquelle
und Feldstärke sind bei Verf. anderer Art, die erreichte Auf-
lösung der Typen ist dadurch größer.¹⁾ Ferner standen Verf.
für die Diskussion der Messungsergebnisse neue Gesichtspunkte
zu Gebote, die serientheoretische Ordnung des Neonspektrums
durch Paschen und die von Landé begründete Termanalyse
der magnetischen Typen. Die andersartige experimentelle Me-
thode in Verbindung mit der Benutzung dieser neuen Gesichts-
punkte führt zu Ergebnissen, die von den früheren überwiegend
abweichen.

Experimentelles.

1. *Der Spektralapparat.* Verf. war in der glücklichen
Lage, die hervorragende, mehrfach beschriebene Tübinger
Gitteraufstellung von Paschen benutzen zu können. Die prak-
tisch mit dem Gitter zu erhaltende Auflösung erreicht die
theoretische (in II. Ordnung $R = 200\,000$). Die Beobachtung
erfolgte fast ausnahmslos in der II. Ordnung, die Dispersion
beträgt dort $\sim 1,3 \text{ \AA.-E. pro Millimeter}$. Die untersuchten
Linien des Neons liegen im roten und gelben Spektralgebiet;
ihre Aufspaltung ist daher relativ groß ($\delta\lambda$ proportional λ^2), sie
erscheinen überdies in II. Ordnung nahe bei der Gitternormalen,
wo die Auflösungskraft ihr Maximum, die Änderung der Dis-
persion mit dem Beugungswinkel ihr Minimum hat.

2. *Die Lichtquelle.* Ihre physikalischen Eigenschaften sind
von entscheidender Bedeutung für die Auflösung magnetischer
Feinstrukturen. Es wurde eine Gasentladung *ohne* Geissler-
rohr benutzt, die parallel den magnetischen Kraftlinien ge-
richtet war. Die vom Verf. angegebene Vakuumbogenlampe

1) Vgl. hierzu z. B. Tab. 4, Nr. 4, S. 326 und Anm. 2 ebenda.

für hohe Feldstärken¹⁾ ließ sich in einfacher Weise zu dieser Lichtquelle ausbauen: die Konusse K_1 und K_2 (a. a. O. Fig. 1) sind durch zwei andere ersetzt, in welche bis nahe an die Polspitzen des großen Weisssschen Magneten führende Glasröhren eingekittet sind. In die Glasröhren ist je ein Messingstab luftdicht und starr eingeführt, der am unteren Ende ein kreisrundes Kupferplättchen vom Durchmesser der Polspitze trägt, das sich durch ein Glimmerblatt isoliert, genau an die Polspitze P_1 bzw. P_2 plan und zentrisch anlegt. Zwischen den Kupferplättchen bleibt ein Luftraum von ~ 2 mm. In diesem Zwischenraum geht die Entladung parallel den Kraftlinien über. Der Fülldruck des Neongases beträgt 2–3 cm. Ohne Magnetfeld breitet sich die Entladung über die ganze Oberfläche der Elektroden und ihrer Zuführungen aus, in hohem Magnetfeld ($H > 30\,000$ Gauss) zieht sie sich von selbst auf den Raum des Interferrikums zusammen und erreicht dabei große Leuchtkraft. Zur Speisung der Lichtquelle dient hochgespannter Wechselstrom, den ein eisengeschlossener Transformator ohne Zwischenschaltung einer Vorfunkstrecke liefert. Die sekundäre Stromstärke beträgt 300 Milliamp. bei Dauerbetrieb (bis zu 4 Stunden ohne Unterbrechung). Eine besondere Kühlung der Elektroden ist nicht erforderlich. Energieaufnahme und Lichtstärke dieser Lichtquelle ist größer, als die eines Geisslerrohrs im starken Magnetfeld, die Schärfe der Spektrallinien ganz erheblich besser, als sie mit einem quer zu den Magnetkraftlinien gestellten Geisslerrohr in starkem Feld zu erreichen ist.²⁾ Da die Feldstärke und damit in jedem Typus die Komponentenabstände $\delta\lambda$ 2–3mal größer waren als bei den vorgenannten Untersuchungen, das Gitter überdies schärfere Linien liefert als die Interferenzspektroskope, war die Auflösung der Typen entsprechend weiter getrieben.

Die *Feldbestimmung* erfolgte in der Weise, daß in der Gasentladung mehrmals gleichzeitig das Cd-Spektrum erzeugt wurde. Dazu wurden die Elektroden mit einer Cadmiumschicht überzogen, die in der Gasentladung genügend stark verdampfte, um

1) E. Back, Ann. d. Phys. 70. S. 333ff. 1923.

2) Vgl. die 5fachen Vergrößerungen der Nelinien 6402, 6506, 6096, 6142 in Bild 26–29 Tafel II von Back-Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur (Springer, Berlin 1924).

die Linien des p, s -Triplets in III. Ordnung (Tab. 2, S. 324) auf der Platte zu erzeugen. Das hieraus bestimmte Feld ($\mathfrak{H} = 38580 \text{ Gauss} \pm 1 \text{ Promille}$) ist den folgenden Messungen zugrunde gelegt.¹⁾

Besondere Gesichtspunkte.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist in erster Linie, unabhängig von den früheren Messungen mit andersartigen experimentellen Hilfsmitteln, die Aufspaltung der Neonlinien nochmals mit größtmöglicher Genauigkeit festzustellen. Aus den Linienaufspaltungen werden sodann die Term-*aufspaltungen* abgeleitet. Die Terme selbst sind durch Paschens serien-theoretische Erforschung des Neonspektrums ausnahmslos genau bekannt, so daß das System der Term-*aufspaltungsfaktoren* des Neons, soweit diese beobachtet sind, der Ordnung seines Term-systems eingegliedert werden kann.

Das Neonspektrum ist im Sinne der Theorie von Landé und Heisenberg ein Multiplettsystem II. Stufe.²⁾ Für ein solches ist das System der Term-*aufspaltungsfaktoren* g nicht bekannt und möglicherweise durch eine Formel („ g -Formel“)

1) Die Feldbestimmung wurde anfänglich so ausgeführt, daß vor und nach jeder Neonaufnahme ohne Unterbrechung des konstanten Magnetstroms die Konusse K_1 und K_2 (s. a. O., Fig. 1) eingesetzt waren und im Vakuumbogen (Cd Zn-Legierung als Anode) die magnetischen Typen des Zn- und Cd-Triplets (Tab. 2, S. 324) erzeugt wurden. Die so bestimmte Feldstärke ergab sich um fast 1 Proz. größer als nach der später befolgten, im Text angegebenen Methode. Für den Aufspaltungsfaktor g des Terms $1s_2$ wurde $g = 1,485 = a$ gefunden im Widerspruch zu der von Landé aus theoretischen Gründen für $1s_2$ erwarteten Aufspaltung $g = 1,5$. 1 Proz. übersteigt den Messungsfehler bei weitem. Diese Art der Feldbestimmung ist unzuverlässig, weil die Verhältnisse im Interferikum nicht genau die gleichen sind wie bei der Gasentladung. Wegen des Widerspruchs zwischen theoretischer Voraussage und Beobachtungsbefund wurde nach einer einwandfreieren Feldbestimmungsmethode gesucht und schließlich die im Text beschriebene angewendet. Sie ergab in der Tat bei gleichem Magnetstrom ein um nahezu 1 Proz. kleineres Feld. Die Ursache der Verschiedenheit von \mathfrak{H} bei Anwendung des Vakuumbogens einerseits und der Gasentladung andererseits konnte noch nicht sicher festgestellt werden. Die Tatsache der Verschiedenheit dagegen ergab sich einwandfrei bei jeder der fünf vorgenommenen, voneinander unabhängigen Wiederholungen des Versuchs. Die Erscheinung ist so, als ob das zum Leuchten erregte Gas diamagnetisch sei.

2) A. Landé u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 25. S. 279 ff. 1924.

nicht darstellbar. Dagegen läßt die Theorie gewisse Beziehungen der Aufspaltungsfaktoren g voraussehen („rationale g -Summen“¹⁾). Die experimentelle Feststellung der Aufspaltungsfaktoren g , die mit einer Unsicherheit $< \pm 0,5$ Proz. ausführbar ist, gestattet die Prüfung dieser theoretischen Beziehungen, und liefert überdies auch sämtliche g -Werte der Hauptserienterme $1s$, und $2p_1$. Diese können theoretisch noch nicht vorausberechnet werden.

Schließlich ermöglicht die Ermittlung der Term aufspaltungsfaktoren g , die noch immer nicht endgültig geklärte Frage zu beantworten, ob in den Typen des Neons durchgäng einfache Zahlenverhältnisse im Sinne der Rungheschen Regel vorliegen, und welches die in den Linien aufspaltungen vorkommenden aliquoten Teile von a sind. Die *Termanalyse* wendet diese Frage dahin, ob sich die g -Werte selbst als rationale Zahlen darstellen. Wenn dies, wie sich tatsächlich erweist (S. 330, Nr. 2), der Fall ist, sind damit von selbst einheitlich und gleichzeitig sämtliche Linien aufspaltungen in rationalen Bruchteilen von a im Sinne der Rungheschen Regel dargestellt (Tab. 7).

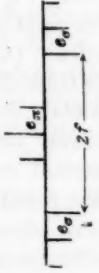
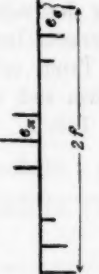
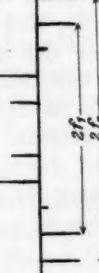
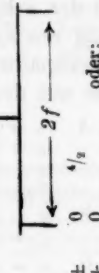
Die *Termanalyse* wird vereinfacht und übersichtlich, wenn man die vorkommenden verschiedenen Linien aufspaltungen nach ihren *qualitativen* Merkmalen in charakteristische Grundformen²⁾ („Grundtypen“) ordnet. Das vom Verf. a. a. O. angegebene System der Grundtypen vereinfacht sich für die im folgenden untersuchten Neonlinien zum Schema der Tab. 1.

Tab. 1 weist den Weg für das *Meßverfahren* und die *Termanalyse*: Durch Ausmessung der Typenbilder werden die mit f und e bezeichneten Komponentenabstände $\delta\lambda$ gefunden. Sie werden im folgenden in der Form $\delta\lambda/\lambda^2 \cdot \xi \cdot a$ als *Dezimalbruch* dargestellt. Im Fall des Beispiels A der Tab. 1 würde also $f = 1,5$, $e = 0,5$ sein. Die Abstände e_n (der parallel zu den magnetischen Kraftlinien schwingenden Komponenten voneinander) und e_o (der senkrecht dazu schwingenden voneinander) sind nach dem Term aufspaltungsschema unter sich *gleich* und gegeben durch $g_n - g_o$. Tatsächlich werden in der Beobachtung die *Mittelwerte* e_n und e_o nur in seltenen Fällen genau gleich

1) Vgl. den nachfolgenden Aufsatz von A. Landé.

2) Verf. Ztschr. f. Physik 15. S. 212ff. 1923.

Tabelle 1.

| Grund- typus | A | B |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | $j_z > j_y$ $g_x < g_y$ | $j_z > j_y$ $g_x > g_y$ |
| Beispiel |  $g_x = \pm 0 \quad 4/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 5/2$ $j = 2$ $j = 1$ Typus \pm (0) $(1/2)$ $3/2$ $4/2$ $5/2$ $3/2$ $5/2$ |  $g_x = \pm 0 \quad 4/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 5/2$ Typus \pm (0) $(1/2)$ $3/2$ $4/2$ $5/2$ $3/2$ $5/2$ |
| Grund- typus | C | D |
| | $j_z = j_y$ $g_x \neq g_y$ | j_z oder $j_y = 0$ oder $g_x = g_y$ |
| Beispiel |  $g_x = \pm 0 \quad 4/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 5/2$ Typus \pm (0) $(1/2)$ $(2/2)$ $3/2$ $4/2$ $5/2$ $3/2$ $5/2$ |  $g_x = \pm 0 \quad 4/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 5/2$ Typus \pm (0) $(1/2)$ $(2/2)$ $3/2$ $4/2$ $5/2$ $3/2$ $5/2$ |

gefunden; der g -Berechnung wird daher der Mittelwert von e_π und $e_\sigma = \bar{e}$ zugrunde gelegt. In den Angaben der Linienaufspaltungen in der nachstehenden Tab. 4 sind die Werte von e_π und e_σ so eingesetzt, wie sie die Messung der π -Komponenten einerseits und der σ -Komponenten andererseits liefert, so daß die Abweichung von e_π und e_σ in jedem Typus erkennbar ist.

Die Term aufspaltungsfaktoren g ergeben sich auf folgende einfache Weise aus den Grundtypen der Tab. 1:

$$\begin{array}{l} \text{Grundtypus A: } \left. \begin{array}{l} g_\pi = f - e \\ g_\sigma = f - 2e \\ g_\pi = f - 2e \\ g_\sigma = f - 3e \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{bei } 3\pi\text{- und } 2 \times 3\sigma\text{-Komponenten} \\ \text{bei } 5\pi\text{- und } 2 \times 5\sigma\text{-Komponenten} \end{array} \\ \text{Grundtypus B: } \begin{array}{l} g_\pi = f - e \\ g_\sigma = f - 2e \end{array} \\ \text{Grundtypus C: } \begin{array}{l} g_\pi = f_1 \\ g_\sigma = f_2 \end{array} \\ \text{Grundtypus D: } \begin{array}{l} g_\pi = f \\ g_\sigma = 0/0 \end{array} \quad j = 0 \end{array}$$

Die j -Werte ergeben sich gleichfalls eindeutig nach Tab. 1 aus der Komponentenanzahl des Typus.

Selbstverständlich müssen die aus *verschiedenen* magnetisch aufgespaltenen Linien eines Spektrums ermittelten Term aufspaltungsfaktoren *desselben* Terms (z. B. g von $1s_\delta$ einmal aus $6402 = 1s_\delta - 2p_0$ und das andere Mal aus $6334 = 1s_\delta - 2p_\delta$ bestimmt) unter sich *gleich* gefunden werden. Der Grad der Gleichheit ist unmittelbar ein Maß für die Güte der Spektralaufnahme. Es ist notwendig, einen Maßstab dafür zu gewinnen, mit welchem Grad der Annäherung *günstigstenfalls* diese Gleichheit durch Beobachtung festgestellt werden kann. Gut geeignet sind für diese Feststellung die $p_i s$ -Triplets des Cd und Zn (Tab. 2):

Tabelle 2.

| Termkombination | Cd | Zn | Zeemantypus |
|-----------------|---------|---------|---------------------------------|
| $2s - 2p_1$ | 5086,06 | 4810,71 | $\frac{(0) \ 1 \ 2 \ 3 \ 4}{2}$ |
| $2s - 2p_2$ | 4800,09 | 4722,34 | $\frac{(1) \ 3 \ 4}{2}$ |
| $2s - 2p_3$ | 4678,37 | 4680,38 | $\frac{(0) \ 4}{2}$ |

Die Messung der gleichzeitigen Aufnahme der 6 Linien in III. Ordnung des großen Gitters (Vakuumbogen als Lichtquelle, Cd-Zn-Legierung $\mathcal{S} = 38960$ Gauss) liefert (f der Cd-Linie $5086 = 1,0$ gesetzt):

| | | | | | | |
|----|------|---------------|----------|----------|--------|-------|
| Cd | 5086 | : Typus = (0) | (0,5021) | 1,000 | 1,502 | 2,004 |
| Zn | 4810 | " | (0) | (0,4984) | 0,9980 | 1,496 |
| Cd | 4800 | " | | (0,509) | | 1,495 |
| Zn | 4722 | " | | (0,503) | | 1,496 |
| Cd | 4678 | " | (0) | | | 1,999 |
| Zn | 4680 | " | (0) | | | 2,003 |

Hieraus folgt:

Tabelle 3.

| λ | Termaufspaltungsfaktor g | | | |
|-------------|----------------------------|-------|-------|-------|
| | s | p_1 | p_2 | p_3 |
| Cd { | 5086 | 2,004 | 1,502 | |
| | 4800 | 2,004 | 1,495 | |
| | 4678 | 1,999 | | 0/0 |
| Mittelwert: | 2,002 | 1,502 | 1,495 | 0/0 |
| Zn { | 4810 | 1,995 | 1,496 | |
| | 4722 | 1,999 | 1,496 | |
| | 4680 | 2,003 | | 0/0 |
| Mittelwert: | 1,999 | 1,496 | 1,496 | 0/0 |

Diese weit aufgespaltenen Linien ermöglichen eine besonders genaue Messung, die Annäherung an die theoretischen Werte 2 und $3/2$ ist bis auf ≈ 2 Promille erfüllt. Der gleiche Genauigkeitsgrad ist nicht für alle untersuchten Neonlinien erreicht, doch bleibt der Fehler überall unter 1 Proz. und übersteigt im allgemeinen nicht einige Promille.¹⁾

Messungsergebnisse.

Tab. 4 gibt die Messung der Linienaufspaltungen des Neons und die daraus ermittelten Termaufspaltungsfaktoren g und inneren Quantenzahlen j . Die großen Buchstaben (A, B usw.) hinter der Angabe von Linie und Termkombination bezeichnen den zugehörigen Grundtypus und damit den Weg zur Feststellung der Termaufspaltungsfaktoren (S. 323 u. 324). Die Zahlen für die Termaufspaltungsfaktoren sind in der Form g^j geschrieben, es bedeutet also beispielsweise in Tab. 4 Nr. 3 bei 6929: „ $2p_0 = 1,226^2$ “, daß der g -Wert von $2p_0$ aus der Linie 6929 sich zu 1,226 nach dem oben geschilderten Berechnungs-

1) Vgl. Tab. 6, S. 830, Spalte I und III.

verfahren ergibt und entsprechend der Komponentenzahl des Typus der zugehörige j -Wert gleich 2 ist.

Tabelle 4.¹⁾

Die Zeemantypen der Neonlinien $1s_1 - 2p_i$ und die daraus sich ergebenden Aufspaltungsfaktoren g^j .

| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------|
| 1. 7245, 165*) | $1s_4 - 2p_{10}$ (C) | | g^j |
| | Typus beob.: $\pm (0,515)$ | 1,454 1,979 | $1s_4 = 1,454^1$ |
| | | (0,533) 1,467 2,000 | $2p_{10} = 1,979^1$ |
| 2. 7032, 410* | $1s_6 - 2p_{10}$ (A) | | |
| T. b. $\pm (0)$ | (0,488) 1,013 | 1,5006 1,988 | $1s_6 = 1,5006^2$ |
| | (0) (0,500) | 1,000 1,500 2,000 | $2p_{10} = 1,988^1$ |
| 3. 6929, 465* | $1s_2 - 2p_6$ (B) | | |
| T. b. $\pm (0)$ | (0,1933) 1,026 | 1,224 1,423 | $1s_2 = 1,030^1$ |
| | (0) (0,200) | 1,033 1,233 1,433 | $2p_6 = 1,226^2$ |
| 4. 6717, 042 | $1s_2 - 2p_8$ (C) | | |
| π -Komponenten völlig aufgelöst, σ -Komponenten nicht. Aus dem gemessenen Abstand der rechts- und linksseitigen nicht aufgelösten σ -Komponentengruppe von der Mitte: $\bar{f} = 1,0129$ folgt mit Hilfe von | | | |
| | e_π beob. = 0,04423: | $\begin{cases} f_1 = 1,035 \\ f_2 = 0,9908 \end{cases}$ | |
| | T. b. ²⁾ $\pm (0,0442)$ | 0,9908 1,035 | $1s_2 = 1,035^1$ |
| | | (0,0333) 1,000 1,033 | $2p_8 = 0,9908^1$ |
| 5. 6678, 275 | $1s_2 - 2p_4$ (B) | | |
| T. b. $\pm (0)$ | (0,260) 1,035 | 1,297 1,559 | $1s_2 = 1,037^1$ |
| | (0) (0,2667) | 1,033 1,300 1,567 | $2p_4 = 1,298^2$ |
| 6. 6598, 953 | $1s_2 - 2p_2$ (C) | | |
| T. b. $\pm (0,2996)$ | 1,0343 1,385 | | $1s_2 = 1,034^1$ |
| | (0,300) 1,033 | 1,333 | $2p_2 = 1,335^1$ |
| 7. 6532, 881 | $1s_2 - 2p_1$ (D) | | |
| T. b. $\pm (0)$ | 0,6639 | | $1s_2 = \frac{0}{0}$ |
| | (0) 0,667 | | $2p_1 = 0,6639^1$ |

*) bedeutet, daß die Linie von Verf. nur in I. Ordnung, also weniger genau beobachtet ist. Die Ziffern in *Kursivschrift* beziehen sich auf Tab. 7 und finden erst dort ihre Erklärung (S. 332, Nr. 4).

1) Wellenlängen und Termbezeichnung nach F. Paschen, Ann. d. Phys. 60. S. 405 ff. 1919; 63. S. 201 ff. 1920. Paschen-Götze, S. 32 ff.

2) Die empirisch festgestellte Zerlegung in 2π -Komponenten (im Gegensatz hierzu ist in den früheren Untersuchungen der Typus übereinstimmend als magnetisches Triplett angegeben) erscheint geradezu als der Angelpunkt der Aufspaltungsmessungen von Tab. 4). Es ist dadurch exakt bewiesen, daß die Aufspaltungsfaktoren 1,035 und 0,991 *tatsächlich reell* und voneinander *verschieden*, also nicht fehlerhafte Beobachtungen desselben Wertes $g = 1,0$ sind.

8. 6508, 527 $1s_4 - 2p_3$ (A)
 T. b. \pm (0) (0,3289) **0,8064** 1,137 1,468 $1s_4 = 1,466^1$
 (0) (0,333) 0,800 1,133 1,467 $2p_3 = 1,136^1$
9. 6402, 246 $1s_5 - 2p_0$ (A)
 T. b. \pm (0) (0,1643) (0,3286) **0,9951** 1,164 1,334 1,503 1,672
 (0) (0,1667) (0,333) 1,000 1,1667 1,333 1,500 1,667 $1s_5 = 1,496^2$
 $2p_0 = 1,329^2$
10. 6382, 991 $1s_4 - 2p_7$ (C)
 T. b. \pm 0,6689 (0,7875) 1,469 $1s_4 = 1,469^1$
 0,667 (0,800) 1,467 $2p_7 = 0,6689^1$
11. 6334, 428 $1s_5 - 2p_3$ (C)
 T. b. (0,3670) **(0,7340)** 0,7723 **1,139** 1,497 1,845 $1s_5 = 1,497^2$
 (0,367) (0,733) 0,767 1,133 1,500 1,867 $2p_3 = 1,139^2$
12. 6304, 789 $1s_4 - 2p_6$ (A)
 T. b. (0) (0,2272) **0,9964** 1,235 1,473 $1s_4 = 1,462^1$
 (0) (0,233) 1,000 1,233 1,467 $2p_6 = 1,229^2$
13. 6266, 495 $1s_5 - 2p_5$ (D)
 T. b. \pm (0) 0,9937 $1s_5 = \frac{0}{0}$
 (0) 1,00 $2p_5 = 0,9937^1$
14. 6217, 279 $1s_6 - 2p_7$ (B)
 T. b. \pm (0) 0,6680 (0,8228) 1,4985 **2,329** $1s_6 = 1,502^2$
 (0) 0,667 (0,833) 1,500 2,333 $2p_7 = 0,6758^1$
15. 6163, 594 $1s_5 - 2p_2$ (D)
 T. b. \pm (0) 1,339 $1s_5 = \frac{0}{0}$
 (0) 1,333 $2p_2 = 1,339^1$
16. 6143, 061 $1s_6 - 2p_6$ (C)
 T. b. \pm (0,2718) **(0,5436)** 0,9646 **1,233** 1,499 1,768 $1s_6 = 1,499^2$
 (0,2667) (0,5333) 0,9667 1,233 1,500 1,767 $2p_6 = 1,233^2$
17. 6128, 457* $1s_4 - 2p_6$ (C)
 T. b. \pm (0,4730) 0,9860 1,455 $1s_4 = 1,455^1$
 (0,4667) 1,000 1,467 $2p_6 = 0,9860^1$
18. 6096, 162 $1s_4 - 2p_4$ (A)
 T. b. (0) (0,1650) 1,133 1,303 1,474 $1s_4 = 1,468^1$
 (0) (0,1667) 1,133 1,300 1,467 $2p_4 = 1,300^2$
19. 6074, 337 $1s_4 - 2p_3$ (D)
 T. b. \pm (0) 1,465 $1s_4 = 1,465^1$
 (0) 1,467 $2p_3 = \frac{0}{0}$

20. 6029, 999 $1s_4 - 2p_3$ (C)

| | | | | |
|-------|----------------|-------|-------|------------------|
| T. b. | $\pm (0,1240)$ | 1,333 | 1,470 | $1s_4 = 1,470^1$ |
| | (0,133) | 1,333 | 1,467 | $2p_3 = 1,333^1$ |

21. 5975, 584* $1s_5 - 2p_5$ (B)schwach in II. Ordnung. f aus II. Ordnung, e_{π} und e_o aus I. Ordnung bestimmt.

| | | | | | | |
|-------|-----------|----------|-------|-------|-------|------------------|
| T. b. | $\pm (0)$ | (0,4902) | 1,025 | 1,516 | 2,007 | $1s_5 = 1,516^2$ |
| | (0) | (0,500) | 1,000 | 1,500 | 2,000 | $2p_5 = 1,025^1$ |

22. 5944, 884 $1s_6 - 2p_4$ (C)

| | | | | | | | |
|-------|---------------|---------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| T. b. | $\pm (0,204)$ | (0,409) | 1,101 | 1,304 | 1,506 | 1,708 | $1s_6 = 1,506^2$ |
| | (0,200) | (0,400) | 1,100 | 1,300 | 1,500 | 1,700 | $2p_4 = 1,304^2$ |

23. 5881, 896 $1s_5 - 2p_3$ (B)

| | | | | | | |
|-------|-----------|----------|-------|-------|-------|------------------|
| T. b. | $\pm (0)$ | (0,1533) | 1,349 | 1,505 | 1,662 | $1s_5 = 1,507^2$ |
| | (0) | (0,1667) | 1,333 | 1,500 | 1,667 | $2p_3 = 1,352^1$ |

24. 5852, 487 $1s_2 - 2p_1$ (D)

In allen Ordnungen stark überlichtet; Messung aus I. Geist rechts und links der Linie in II. Ordnung.

| | | | |
|-------|-----------|-------|----------------------|
| T. b. | $\pm (0)$ | 1,034 | $1s_2 = 1,034$ |
| | (0) | 1,033 | $2p_1 = \frac{2}{3}$ |

In Tab. 4 stehen jeweils rechts vom Messungsergebnis die Term aufspaltungsfaktoren g , wie sie sich aus der Aufspaltung der einzelnen Linien ergeben. Tab. 5 faßt diese Einzelwerte der g zu Mittelwerten zusammen.

Schlußfolgerungen.

1. Nach der Landéschen Theorie für die Multiplets II. Stufe¹⁾ sind die Term aufspaltungsfaktoren der Terme: $(1s_2 \text{ und } 1s_4)$, $(2p_4, 2p_6, 2p_8)$, $(2p_2, 2p_5, 2p_7, 2p_{10})$, welche jeweils gleiche innere Quantenzahlen j haben, zu je einer Gruppe zusammenzufassen (verzweigte Terme). Die Summe der g in jeder dieser Gruppe soll nach Landés Theorie¹⁾ eine rationale Zahl sein, und zwar bei der 1. Gruppe: $\Sigma g = \frac{5}{2}$, bei der 2. Gruppe: $\Sigma g = \frac{11}{2}$, bei der 3. Gruppe: $\Sigma g = 5$. Die Zusammenstellung der empirisch gefundenen g -Werte in Tab. 6, Zeile 2, 4 und 6 bestätigt die Richtigkeit der theoretischen Voraussage aufs genaueste.

1) Vgl. den folgenden Aufsatz von A. Landé.

Tabelle 5.
Die Termerspaltungsfaktoren g , geordnet nach der Reihenfolge der Spektrallinien, aus denen sie ermittelt sind
(Auszug aus Tab. 4).

| $j = \rightarrow$ | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|----------|
| $\lambda A E$ | s_2 | s_3 | s_4 | s_5 | p_1 | p_2 | p_3 | p_4 | p_5 | p_6 | p_7 | p_8 | p_{10} |
| 7345* | | | 1,454 | 1,501 | | | | | | 1,226 | | | 1,979 |
| 7082* | 1,030 | | | | | | | | 0,9908 | | | | 1,988 |
| 6929* | 1,035 | | | | | | | 1,298 | | | | | |
| 6717 | 1,087 | | | | 1,335 | | | | | | 0,8639 | 1,136 | |
| 6678 | 1,084 | | | | | | | | | | | | |
| 6598 | | 0 | | | | | | | | 1,229 | 0,8689 | 1,139 | |
| 6532 | | | | | | | | | 0,9937 | | | | |
| 6506 | | | 1,466 | 1,496 | | | | | | 1,233 | | | |
| 6402 | | | 1,469 | 1,497 | | | | | | | | | |
| 6383 | | | | | | | | | | | | | |
| 6334 | | | 1,462 | | | | | | | | | | |
| 6304 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| 6266 | | | | | | | | | | | | | |
| 6217 | | 0 | | | | | | | | | 0,8758 | | |
| 6163 | | | | 1,502 | | | | | | | | | |
| 6143 | | | | 1,499 | | | | | | | | | |
| 6128* | | | 1,455 | | | | | | | | | | |
| 6098 | | | 1,468 | | | | | 1,300 | 0,9860 | | | | |
| 6074 | | | 1,465 | | | | | | | | | | |
| 6029 | | | 1,470 | | | | | | | | | | |
| 5975* | | | | 1,516 | | | | | 1,025 | | | | |
| 5944 | | | | 1,506 | | | | | | | | | |
| 5881 | | | | 1,507 | | | | | | | | | |
| 5852 | 1,034 | | | | 0 | | | | | | | | |
| Mittelwert: | 1,034 | 0 | 1,464 | 1,503 | 0 | 1,340 | 0 | 1,301 | 0,999 | 1,229 | 0,8695 | 1,137 | 1,984* |

*) Nur in I. Ordnung gemessen (vgl. Tab. 4).

Tabelle 6.

Rationale g -Summen und Deutung der empirisch gefundenen g -Werte als rationale Brüche (Zusammenstellung aus Tab. 5 „Mittelwerte der g “).

| | | j | I g beob. | II $\sum g$ theoret. | III Deutung von g in Spalte I als rationaler Bruch | |
|------------------|--------|-----------|-------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Verzweigte Terme | 1. | $1s_2$ | 1 | 1,034 | — | $\frac{31}{30} = 1,033$ |
| | | $1s_4$ | 1 | 1,464 | — | $\frac{44}{30} = 1,467$ |
| | 2. | Summe: | | 2,498 | $\frac{5}{2} = 2,50$ | $\frac{75}{30} = \frac{5}{2}$ |
| | 3. | $2p_4$ | 2 | 1,301 | — | $\frac{39}{30} = 1,300$ |
| | | $2p_5$ | 2 | 1,229 | — | $\frac{37}{30} = 1,233$ |
| | | $2p_6$ | 2 | 1,137 | — | $\frac{34}{30} = 1,133$ |
| | 4. | Summe: | | 3,667 | $\frac{11}{3} = 3,667$ | $\frac{110}{30} = \frac{11}{3}$ |
| | 5. | $2p_2$ | 1 | 1,3400 | — | $\frac{40}{30} = 1,333$ |
| | | $2p_3$ | 1 | 0,9990 | — | $\frac{30}{30} = 1,000$ |
| | | $2p_7$ | 1 | 0,6695 | — | $\frac{20}{30} = 0,667$ |
| | | $2p_{10}$ | 1 | 1,9840 | — | $\frac{60}{30} = 2,000$ |
| 6. | Summe: | | 4,9925 | 5,0 | $\frac{150}{30} = 5,0$ | |
| Einzelterme | 7. | $1s_3$ | 0 | $\frac{0}{30}$ | $\frac{0}{30}$ | 0 |
| | | $1s_6$ | 2 | 1,503 | $\frac{3}{2}$ | $\frac{45}{30} = 1,50$ |
| | | $2p_1$ | 0 | $\frac{0}{30}$ | $\frac{0}{30}$ | 0 |
| | | $2p_3$ | 0 | $\frac{0}{30}$ | $\frac{0}{30}$ | 0 |
| | | $2p_9$ | 4 | 1,329 | $\frac{4}{3}$ | $\frac{40}{30} = 1,333$ |
| | | | | | | |

2. Die Frage, ob die g -Werte selbst rationale Zahlen sind, wird durch Spalte III der Tab. 6 beantwortet. Die dort angegebenen Brüche, welche *sämtlich* den Rungeschen Nenner 30 haben, decken sich mit den empirisch bestimmten g -Werten noch genauer, als die Einzelwerte der g mit ihren Mittelwerten. Auch erfüllen diese Rungeschen Termbrüche mit dem Rungeschen Nenner 30 die Landésche Summenregel *exakt* (Tab. 6, Spalte III, Zeile 2, 4 und 6). Die „Einzelterme“: $1s_3$, $1s_6$, $2p_1$, $2p_3$, $2p_9$ (Tab. 6, Nr. 7) fügen sich in dieses rationale Schema der Termbrüche vom Nenner 30 mit gleicher Genauigkeit ein. Somit lassen sich in der Tat *sämtliche* magnetischen Typen der Kombinationen $1s_i - 2p_i$ des Neons mit einem Fehler $< \frac{1}{3}$ Proz. in *rationalen* Rungeschen Brüchen darstellen. Der Nenner ist danach für alle gleich 30, bzw. durch Kürzung ein Teiler von 30. Tab. 7 gibt die Gesamtübersicht der untersuchten Zeemantypen.

Tabelle 7.

Die Zeemantypen der Neonlinien $1s_i - 2p_i$.
(Berechnet aus den g -Werten von Tab. 6, Spalte III.)

| λ Å.-E. | Zeemantypus |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7245 | $ (16) 44 60 : 30 = \frac{(8) 22 30}{15}$ |
| 7032 | $ (0) (15) 30 45 60 : 30 = \frac{(0) (1) 2 3 4}{2} [T u. Y]$ |
| 6929 | $ (0) (6) 31 37 43 : 30$ |
| 6717 | $ (1) 30 31 : 30$ |
| 6678 | $ (0) (8) 31 39 47 : 30$ |
| 6598 | $ (9) 31 40 : 30$ |
| 6582 | $ (0) 20 : 30 = \frac{(0) 2}{3} [T u. Y] [N]$ |
| 6506 | $ (0) (10) 24 34 44 : 30 = \frac{(0) (5) 12 17 22}{15} [T u. Y] [N]$ |
| 6402 | $ (0) (5) (10) 30 35 40 45 50 : 30 = \frac{(0) (1) (2) 6 7 8 9 10}{6} [L] [T u. Y] [N]$ |
| 6382 | $ 20 (24) 44 : 30 = \frac{10 (12) 22}{15}$ |
| 6334 | $ (11) (22) 23 34 45 56 : 30$ |
| 6304 | $ (0) (7) 30 37 44 : 30$ |
| 6266 | $ (0) 30 : 30 = \frac{(0) 1}{1} [T u. Y] [N]$ |
| 6217 | $ (0) 20 (25) 45 70 : 30 = \frac{(0) 4 (5) 9 14}{6} [L] [T u. Y]$ |
| 6163 | $ (0) 40 : 30 = \frac{(0) 4}{3} [T u. Y] [N]$ |
| 6143 | $ (8) (16) 29 37 45 53 : 30$ |
| 6128 | $ (14) 30 44 : 30 = \frac{(7) 15 22}{15}$ |
| 6096 | $ (0) (5) 34 39 44 : 30$ |
| 6074 | $ (0) 44 : 30 = \frac{(0) 22}{15}$ |
| 6030 | $ (4) 40 44 : 30 = \frac{(2) 20 22}{15}$ |
| 5975 | $ (0) (15) 30 45 60 : 30 = \frac{(0) (1) 2 3 4}{2} [L] [T u. Y] [N]$ |
| 5944 | $ (6) (12) 33 39 45 51 : 30 = \frac{(2) (4) 11 13 15 17}{10} [T u. Y]$ |
| 5881 | $ (0) (5) 40 45 50 : 30 = \frac{(0) (1) 8 9 10}{6} [N]$ |
| 5852 | $ (0) 31 : 30$ |

[L], [T u. Y], [N] bedeutet Übereinstimmung des Ergebnisses von Verf. mit den Angaben von Lohmann-Runge bzw. Takamine u. Yamada bzw. Nagaoka.

3. Es kommen von Rungeschen Nennern vor:

$$a/30; a/15 \quad a/10, a/8, a/3, a/2 \quad a/1.$$

Von den in den früheren Untersuchungen angegebenen Rungeschen Nennern sind *nicht* reell:

$$a/4, a/5, a/7, a/8, a/9, a/11, a/12, a/13, a/16.$$

4. Die aus Tab. 6 Spalte III *berechneten* und in Tab. 7 zusammengestellten Zeemantypen sind in *Dezimalbruchform* in Tab. 4 jeweils unter den *beobachteten* Typen in *Kursivschrift* angegeben; daraus geht die durchgehende Übereinstimmung mit der Beobachtung schlagend hervor. Eine Schwankung des Wertes von

$$a = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c}$$

besteht nicht.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Landésche Theorie („rationale g -Summen“) exakt bestätigt wird, und daß *über deren Voraussagen hinaus* auch die g -Werte der einzelnen Terme selbst sich mit großer Wahrscheinlichkeit als *rational* ergeben. Sie sind im vorliegenden Falle der Terme $1s_i$ und $2p_i$ des Neons durch die Termbrüche in Tab. 6, Spalte III, gegeben und lassen sich sämtlich auf den Rungeschen Nenner 30 bringen, woraus sich das einfache und durchsichtige Typenschema der Tab. 7 ergibt. Ob die g -Werte der s_i und p_i von *höherer* Laufzahl n entsprechend der Prestonschen Regel *dieselben* sind, wie die der Grundterme $1s_i$ und $2p_i$, ist damit noch nicht entschieden und bedarf experimenteller Prüfung.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Jahr 1924 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Das für die Untersuchung erforderliche Neongas wurde von Lindes Gesellschaft für Eismaschinen, Abteilung für Gasverflüssigung in Höllriegelskreuth dem Verf. schenkweise zur Verfügung gestellt. Für diese Gabe, die ein ausgiebiges Experimentieren mit dem wertvollen Gase möglich machte, spricht Verf. auch an dieser Stelle seinen verbindlichsten Dank aus.

Bei der Arbeit hatte sich Verf. des unermüdlichen Interesses von Hrn. Präsident Paschen zu erfreuen und durfte sich aller reichen Hilfsmittel des ausgezeichneten Tübinger Institutes bedienen. Hierfür erlaubt sich der Verf. seinem ehemaligen hochverehrten Lehrer, Hrn. Präsident Paschen, auch an dieser Stelle den tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

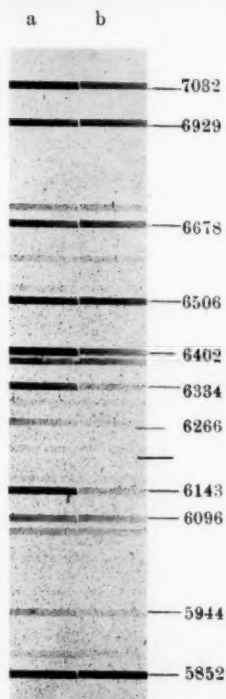
(Eingegangen 31. Oktober 1924.)



W. Wien.

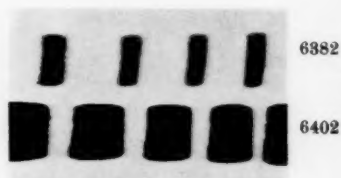
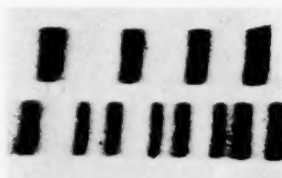
1911 1912
1913 1914

1915



a ohne Absorption.

b mit Absorption.



K. W. Meissner.



100

Cadmium.

Funkenlinien

3250. II O — .
 $6 p_2 - 6 d_2$ 6465 — .
 $4 f_1 - 6 f'$ 6360 > :
 $4 f_2 - 6 f'$ 6355 > :



Bogenlinien

• 3261. II O
 • IV Geist
 • 6438
 • IV Geist
 : < $6330 \ 2 P - 3 d_3$
 : < $6325 \ 2 P - 3 d_2$

$5 d_1 - 4 f_2$ 5382 > :
 $5 d_1 - 4 f_1$ 5378 > :
 $5 d_2 - 4 f_2$ 5337 — .
 $4 f_1 - 7 f'$ 5272 > :
 5268 > :



• 5155 $2 P - 3 S$

Bogenspektrum verstärkt
 Neon-Vergleichsspektrum
 Funkspektrum verstärkt

111

Alle Figuren sind etwa 9fach vergrößert



Fig. 17.
Silber

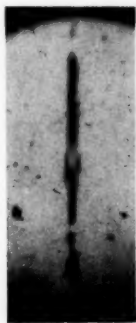


Fig. 18.
Silber

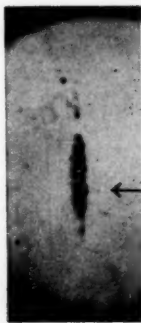


Fig. 19.
Kupfer

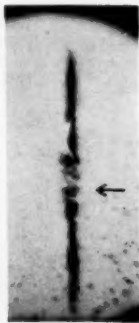


Fig. 20.
Gold



Fig. 28a.
Nickel
200000 Gauss·cm⁻¹

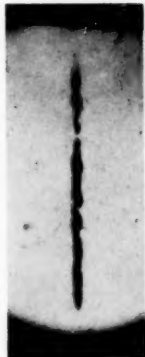


Fig. 28b.
Nickel
ohne Feld

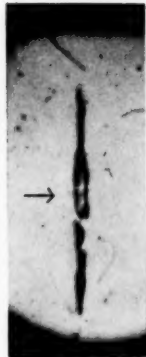


Fig. 28c.
Silber
200000 Gauss·cm⁻¹

Alle Figuren sind etwa 9fach vergrößert

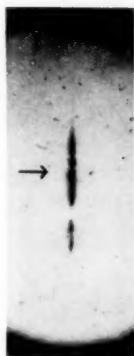


Fig. 21.
Zinn

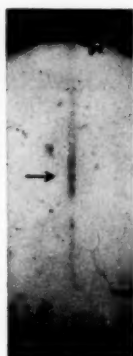


Fig. 23.
Blei

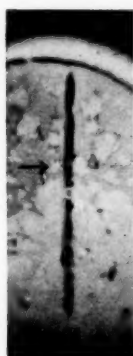


Fig. 24.
Antimon

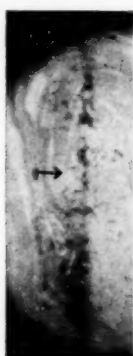


Fig. 29.
Eisen

$200000 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^{-1}$ $200000 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^{-1}$ $200000 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^{-1}$



Fig. 22.
Zinn
Dampfstrahl

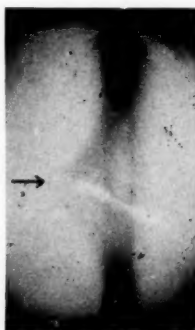


Fig. 25.
Wismut
mit Feld



Fig. 26
Wismut
mit Feld